



**Pd felületi diffúziós paramétereinek meghatározása
Al₂O₃ és MgO felületén**

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készítette:

Imre Árpád

**DEBRECENI EGYETEM. SZILÁRDTEST FIZIKA TANSZÉK
Debrecen, 2000**

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem (KLTE) fizika doktori program szilárdtestfizika alprogramja keretében készítettem 1996 szeptember és 2000 február között, és ezúton benyújtom a Debreceni Egyetem doktori Ph.D. fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2000. Március 30.

.....
Imre Árpád

Tanúsítom, hogy Imre Árpád doktorjelölt 1996 – 2000 között a fent megnevezett doktori alprogram keretében irányításom alatt végezte munkáját. Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2000. Március 30.

.....
Dr. Beke Dezső
témavezető

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	3
Bevezetés.....	4
1. Elméleti összefoglaló.....	6
1.1. Felületi diffúzió.....	6
1.2. Egykristályok felületének szerkezete és rekonstrukciója.....	8
1.3. Fém filmek rétegnövekedése és szigetesedése kerámiahordozón.....	10
1.4. Felületi Ostwald-érés	12
1.4.1. Gibbs-Thomson reláció.....	12
1.4.2. Az Ostwald-érés kinetikája	13
1.5. Párolgási kinetikából meghatározható diffúziós paraméterek	18
1.6. Eddigi kísérletek áttekintése	20
2. Mérési módszerek és a kísérletek	22
2.1. Mérési módszerek	22
2.2. Minták és a kísérletek előkészítése	25
2.3. Kísérleti körülmények.....	27
2.3.1. Pd párolgás vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén.....	27
2.3.2. Pd szigetes réteg Ostwald-érés vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén.....	28
2.3.3. Pd párolgás és határeltolódás vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén.....	29
2.3.4. Pd szigetes réteg Ostwald-érésének kísérleti körülményei MgO (100) felületén.....	30
3. Kísérleti eredmények.....	31
3.1. Pd párolgásának vizsgálata Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén AES-sel.....	31
3.2. Pd szigetes réteg Ostwald-érése Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén.....	35
3.3. Pd párolgásának vizsgálata Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén PEM-mel.....	38
3.4. Pd szigetes réteg Ostwald-érése MgO (100) felületén	41
3.5. Az eredmények tárgyalása	44
4. Összefoglalás	48
5. Summary.....	51
Köszönetnyilvánítás	55
Jelölések	56
Irodalomjegyzék.....	58

Bevezetés

A felületi diffúzió tanulmányozását Estermann már a 20-as években javasolta [1]. A kísérleti és elméleti módszerek hiánya miatt a felületi diffúzió tanulmányozása viszont csak a 80-as években kezdődhetett el intenzívebben. Az utóbbi időben már több módszer létezik az adatok vagy klasszterek mozgásának direkt megfigyelésére is [2, 3].

A felületi anyagtranszport fontos szerepet játszik a következő folyamatokban: rétegek növekedése, szigetesedése, szinterelés, zárványok mozgása tömbi anyagban, felületi kémiai reakciók, heterogén katalízis, kristálynövekedés, be- és kioldódás; és természetesen meghatározza az adott struktúra stabilitását és élettartamát is. Ezért az említett jelenségek leírásában elengedhetetlen a felületi anyagtranszportot leíró fizikai mennyiségek ismerete.

A szakirodalomban több módszer is található a felületi anyagtranszport paramétereinek meghatározására [4]. Eddig mégis csak néhány rendszerre határozták meg ezeket az adatokat [5].

A felületi jelenségek és így az anyagtranszport, természetesen nagy jelentőséggel bírnak a vékony rétegek esetében, amelyekre sokoldalú felhasználásuk következtében a szilárdtestfizikában jelentős kutatási aktivitás irányul. Így szinte minden nagyobb szilárdtestfizikai kutatóhelyen folynak vékonyréteg kísérletek. Az egyik ilyen irányzat kutatásának tárgya a vékony szigetes fém rétegek tanulmányozása kerámiahordozón. Ezeket a struktúrákat a félvezető iparban és a járműgyártásban (pl. katalizátorok) is felhasználják.

Munkámban a Pd felületi diffúzióját vizsgáltam Al_2O_3 és MgO egykristály hordozókon. A diffúziós paramétereket a szigetes fém rétegek morfológiai változásainak tanulmányozásából határoztam meg. A morfológiai változásokat - a hőkezelés közben - többféle folyamat irányíthatja, és ezek elméleti leírása már rendelkezésemre állt. A szigetes rétegek párolgását és beoldódását a Kaganovskii és Beke által kifejlesztett modell taglalja [6,7,8]. A felületi Ostwald-érés elméletét a [9] és a [10, 11] munkákban találhatjuk meg. Az egyes elméleti számításokból kapott összefüggéseket kísérletekhez is felhasználták [12, 13, 14], de ugyanazon a rendszeren végzett különböző folyamatokból kapott diffúziós paraméterek összehasonlítására még nem került sor.

Doktori munkámban célul tűztem ki ugyanazon a rendszeren a párolgásnál a morfológiai változásokból, határeltolódásból és a felületi Ostwald-éresi kinetikákból meghatározott felületi diffúziós paraméterek összehasonlítását. Ezen túl olyan rendszereken ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és Pd/MgO) végeztem a kísérleteket, amelyekről az irodalomban felületi diffúziós paramétereket nem találtam. A $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és Pd/MgO szigetes rendszereket használnak például az új típusú katalizátorokban (pl. a gépkocsi kipufogó rendszereiben) [15].

Doktori dolgozatom három fő részre osztható. Az első rész az elméleti összefoglalás. Itt a felületi anyagtranszport jellegzetességeit ismertetem és kitérek néhány olyan folyamatra, amelyekben szerepet játszik ez a jelenség és amelyek

kapcsolatban vannak méréseimmel is. A második részben a minta előkészítését és a mérési módszereket ismertetem. A harmadikban kutatásaim eredményeit tárgyalom. Ebben a részben kerül sor egyes számítások levezetésére, amelyek lehetővé tették az Ostwald-érés megfigyelését Auger-elektron-spektroszkópia segítségével. Az egyes kísérletekkel külön-külön foglalkozom és csak a végén az eredmények tárgyalásában vetem össze a különböző folyamatok megfigyeléséből kapott felületi diffúziós paramétereket. Az egyes kísérletek eredményeit tudományos nemzetközi folyóiratokban publikáltuk [16, 17, 18, 19, 20]. A dolgozat végén összefoglalom a kísérleti eredményeket és levonom a következtetéseket.

1. Elméleti összefoglaló

Az elméleti összefoglalóban először a felületi diffúziót - a felületi anyagtranszportot - tárgyalom. A felület szerkezete nagy hatással van a felületi anyagtranszportra, és például az egykristályok felületi rekonstrukciójában is szerepet játszik. Így itt szólnunk az egykristályok felületének szerkezetéről is.

Az utóbbi időben a rétegek növekedésének és a folytonos rétegek szigetesedésének tanulmányozása egy külön tudományággá fejlődött az anyagtudományban [4, 15]. Ehhez nagymértékben hozzájárult a szigetes rétegek ipari alkalmazása [21], pl. a gépkocsi katalizátorokban.

A szigetes réteg hőkezelése közben két alapfolyamat figyelhető meg: a nagy szigetek növekedése a kisebbek rovására, amikor a hordozó felületén lévő anyagmennyiség állandó marad (Ostwald-érés), vagy a szigetes réteg fogyása [10]. E folyamatok közben a szigetes réteg két közeggel van kölcsönhatásban: a hordozóval és a vákuumtérrel. A hordozó természetesen ugyancsak kettővel: magával a szigetes réteggel, és a vákuumtérrel. Ezért hőkezelés közben a szigetes film fogyása a film atomjainak térfogati beoldódásával és/vagy párolgásával magyarázható [7]. A felületi Ostwald-érés, a párolgás tanulmányozása és a felületi anyagtranszport diffúziós paraméterek meghatározása a kísérleti munkám célja, ezért az elméleti összefoglalóban ezeket a jelenségeket részletesebben tárgyalom. Az elméleti összefoglaló végén áttekintem a fizikai szakirodalomban található hasonló rendszereken végzett felületi diffúziós kísérleteket.

1.1. Felületi diffúzió

A felületi diffúzió leegyszerűsítve nem más, mint az atomok (adatombok) vándorlása a felületen. Megkülönböztetünk ön- és heterodiffúziót. Régebbi kísérleti eredményekből ismert, hogy a felületi diffúzió paraméterei és mechanizmusa nagymértékben függ a hordozó struktúrájától, fizikai-kémiai tulajdonságaitól, az adatombok milyenségétől és a vándorló atomok kölcsönhatásától is. Így öndiffúzió

és heterodiffúzió esetében is megkülönböztethető kétféle *intrinsic* (saját) diffúziós együttható: a *tracer* és a *kémiai* felületi diffúziós együttható. A tracer diffúziós együtthatóról abban az esetben beszélhetünk, amikor a diffundáló atomok kölcsönhatása elhanyagolható. A kémiai együttható esetében természetesen ez nem áll fenn.

A felületi diffúzió sokban hasonlít a térfogati diffúzióra, de ha figyelembe vesszük, hogy a felületi anyag tulajdonságai mennyire eltérnek a tömbi anyag tulajdonságaitól, a hasonlóság nem lesz annyira egyértelmű.

A felületi diffúziós együtthatót a térfogati- és szemcsehatár-diffúzióhoz hasonlóan alacsony és magas hőmérsékleteken is [5] Arrhenius típusú összefüggésekkel lehet leírni

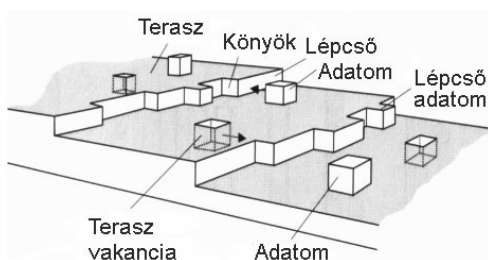
$$D_s = D_o \exp\left\{\frac{Q_a}{RT}\right\}, \quad (1.1)$$

ahol

$$D_o = (\nu\lambda_u^2/4)\exp\{S_a/k\}, \quad (1.2)$$

D_o a preexponenciális faktor, Q_a az aktivációs energia, R az univerzális gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, ν a frekvenciafaktor, λ_u egy atomi ugrás hossza, $1/4$ geometriai faktor, k a Boltzman-állandó és S_a az aktivációs entrópia.

A felületi diffúzió még egykristály felületén is bonyolultabb, mint egy egyszerű adatomvándorlás és általában magába foglal sok fajta transzport mechanizmust. A TLK (terrace-ledge-kink) modell (1.1. ábra) bemutatja, hogy egy reális egykristály felületen az adatomoknak többféle felületi állapota lehetséges:



1.1. ábra. Tipikus felületi jellegzetességek a TLK modellben.

- a teraszban,
- a teraszon,
- vagy a lépcsőbe beépülve.

A teraszok síkoknak tekinthetők, ha azok a kis indexű (kis felületi energiájú) síkokkal párhuzamosak. A nagyindexű síkok lépcsőzetesek, egy vagy több-atomos lépcsőkkel. Következésképpen a felületi diffúzió többfajta atomi ugrásból állhat különböző ugráshosszal, különböző képződési és migrációs energiával (az ugrások hossza egy teraszon lévő adatom esetében nincs korlátozva a legközelebbi szomszédos távolságra). Amikor felületi diffúzióról beszélünk, sok esetben a

felületi anyagtranszport diffúzióra (D_M) gondolunk. Legyen D_s az adatomok független bolyongásához (Brown-mozgás) tartozó intrinsic (tracer) együttható. Ha eredő anyagáramlás szükséges a felületen (pl. karcolás begyógyulása), akkor az anyagtranszport együttható a releváns paraméter, mert adatomok keletkeznek és elnyelődnek az anyagáramlás közben. Természetesen az adatomok koncentrációja a felületen függ a hőmérséklettől. Ezt azért fontos figyelembe venni, mert alacsony hőmérsékleteken az adatomok nagy része megakadhat a felületi hibákon, ideiglenesen beépülve a felületbe. Magasabb hőmérsékleteken ezek a "befogott" atomok kiszabadulhatnak, növelve a mobilis adatomok számát. Az anyagtranszport együttható és az intrinsic diffúziós együttható között a következő összefüggés áll fenn:

$$D_M = D_s c, \quad (1.3a)$$

ahol c a felületen lévő mobilis adatomok relatív koncentrációja ($c \leq 1$).

A felületi diffúzió nagymértékben függ a felület rendezettségétől és tisztaságától. Az adszorbeált szennyezők lassíthatják, de akár gyorsíthatják is a felületi anyagtranszportot. Ezért a diffúziós paraméterek meghatározására irányuló kísérletekben a jól definiált felületi állapot kontrollja elengedhetetlen.

Az egykristályok felületén egyes irányokban az anyagtranszport gyorsabb lehet, mint más irányokban, ami tovább árnyalja az eddig kialakított képet.

A felületen egy adott forrásból induló adatomok jellegzetes felületi diffúziós úthossza:

$$\lambda_s = \sqrt{D_s \tau}, \quad (1.3b)$$

ahol τ az adatomok „tartózkodási ideje” a felületen. A τ -t a felület szerkezete (pl. az adatomok, csapdák távolsága és nyelőképessége), illetve a párolgás, vagy beoldódás sebessége határozhatja meg.

1.2. Egykristályok felületének szerkezete és rekonstrukciója

Egy kristály - bármilyen formájú is az - saját atomjainak telített gőzében mindig arra törekszik, hogy a felületi energiája minimális legyen. A kristály minden kis része átformálódik ugyanannak a termodinamikai szabálynak köszönhetően. Így anyagáramok jönnek létre a felületen, ami izotermikus folyamatoknál a kémiai potenciál eloszlásától függ. A kémiai potenciál természetesen függ a lokális felületi görbülettől és attól, hogy a felületi feszültség hogyan függ a kristálytani irányoktól. Az anyagtranszport három módon valósulhat meg:

- felületi öndiffúzióval;

- térfogati öndiffúzióval;
- a gőztéren keresztül.

Az izotrópikus közelítésben a felületi feszültség nem függ a felület kristálytani irányától. Természetesen ebben az esetben a felületi energiának minimuma akkor lesz, amikor legkisebb a kristály felülete (gömbi alak). Még érdemes megemlíteni, hogy bizonyos feltételekkel kialakított felületű egykristályok alakváltozását felületi anyagtranszport együtthatók meghatározására is felhasználhatják [10, 22, 23].

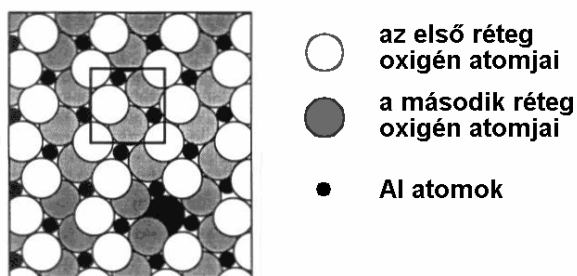
Az egykristályok hordozónak alkalmas felülete általában hasítással, a nehezen hasítható síkokban vágással és az azt követő polírozással készül.

Ha ismerjük az egykristály szerkezetét, akkor természetesen bármely kristálytani irányban a felület szerkezete is meghatározható. De ezek a felületek általában eltérnek az ideálistól, és ez nem csak a szennyezések miatt van. Térfogati és felületi hibák mindig jelen vannak a felületen (lásd a TLK modellt) [5].

Fontos megjegyezni azt is, hogy a felület sztöchiometriája is különbözhet a térfogatiétól. Az összetett anyagoknál egyes elemek jobban szeretnek a felületen lenni, hogy ezzel csökkentsék a felületi energiát (szegregáció). A másik oka lehet a felületi kioldódás. A kioldódás történhet a magas hőmérsékletű hőkezelés miatt, de akár nagyenergiájú ion, vagy elektronbombázás is kiválthat ilyen jelenséget [24, 25, 26]. A kioldódás miatt szabad kötések alakulnak ki, amelyek energetikailag nagymértékben megváltoztathatják a felületet.

Dolgozatom szempontjából érdekesekek az Al_2O_3 és a MgO kerámia egykristályok. Ezek a szigetelők népszerű hordozó oxid egykristályok.

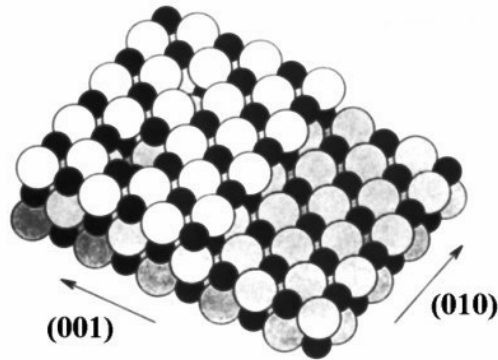
Az Al_2O_3 nem tartozik a könnyen reakcióba lépő anyagok közé, de sajnos egyes fémekkel nagyon könnyen létesít spinelt. A zafír egykristály szerkezete stabil, amit a magas olvadáspont is igazol. Magas hőmérsékleteken nagyvákuumban vagy viszonylag nagy energiájú részecskék bombázásakor a felületi oxigén atomok



1.2. ábra. Az Al_2O_3 egykristály $(10\bar{1}\bar{2})$ irányú ideális felületének szerkezete.

deszorpciója [24] lehetséges, ami a felület sztöchiometriájának megváltozásához vezethet. Az Al_2O_3 egykristály $(10\bar{1}\bar{2})$ irányú felületének a szerkezete a 1.2. ábrán látható.

A kísérleteinkben felhasznált lapcentrált köbös szerkezetű MgO egykristály **(100)** ideális felületének szerkezete a 1.3. ábrán látható.



1.3. ábra. A MgO egykristály **(100)** ideális felületének szerkezete

1.3. Fém filmek rétegnövekedése és szigetesedése kerámiahordozón

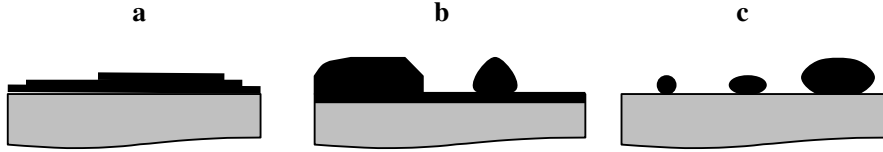
A rétegnövekedés kezdetén fém atomok „landolnak” a kerámiahordozón, amelyek azonnal, vagy rövid időn belül elhagyhatják a hordozót és kinetikai energiájuk egy részét átadhatják a hordozónak. Réteg csak akkor képződik a hordozó felületén, ha az adszorbeált anyagmennyiség nagyobb a visszapárolgott anyag mennyiségénél. Természetesen alacsony hordozó hőmérséklet esetében a visszapárolgott anyag mennyisége csekély. A hőmérséklettől függő felületi diffúzió révén az adszorbeált atomok bolyonghatnak a felületen megnövelve annak a lehetőségét, hogy összetapadnak és így klasztereket hozzanak létre. Ezt a jelenséget nukleációnak nevezik. Egy teljesen ideális kristálysíkon a nukleáció véletlenszerű. Azonban ez nem így van, ha felületi hibák is jelen vannak. Ebben az esetben a felületi hibák kedvező nukleációs helyeknek számítanak, mivel azokon a helyeken az adszorbeált atomok könnyebben "befogódhatnak" [27].

Vékony fém rétegek előállításánál kerámiahordozón meghatározó szerepe van a hordozó és a réteg felületi energiáinak. Ennek következtében a hordozó hőmérsékletétől függő rétegnövekedés többféle mechanizmussal valósulhat meg. Egy nem reaktív fém-hordozó rendszer esetében három különböző rétegnövekedési mechanizmus lehetséges (1.4. ábra) [28]:

- Franck-van der Merwe – féle kétdimenziós réteg-réteg utáni növekedés. A

fém-hordozó kölcsönhatás erős a fém-fém kölcsönhatáshoz képest (1.4.a ábra).

- Volmer–Weber mechanizmus esetén egy folytonos réteg alakul ki és a klaszterek ezen a rétegen képződnek (1.4.b ábra).
- Stranski–Krastanov - féle háromdimenziós rétegnövekedés, amikor a fém-fém kölcsönhatás erős a fém-hordozó kölcsönhatáshoz képest (1.4.c ábra).



1.4. ábra. A rétegnövekedés lehetséges fajtái

Tehát a kölcsönhatásoktól függően folytonos réteg alakulhat ki. Az a rétegvastagság, amelyen a réteg már folytonos, minden hordozó-réteg rendszerre más és más. Természetesen ez nem csak a kölcsönhatásoktól függ, de a hordozó hőmérsékletétől is. Szobahőmérsékletű, vagy hűtött hordozó esetében folytonos fém réteg már néhány nanométeres vastagságnál kialakulhat.

Kerámiahordozóra párologtatott vékony folytonos fém rétegek hőkezelése után általában felszigetesznek. Ez annak a ténynek köszönhető, hogy a szigetesedés energetikailag kedvezőbb, tekintettel a felületi energiákra. A szigetesedés folyamata mindaddig folytatódik, míg a szigetek egyensúlyi alakjukat fel nem vették. A folyamat elméleti leírásával már többen is próbálkoztak, de annak komplikáltsága miatt a mai napig elfogadható elmélet a szigetesedésre, első sorban annak kinetikájára, nem létezik [29].

A szigetesedés befejeződése után a szigetek általában gömbsüveg alakhoz hasonlítanak (lásd 1. ábra a [12]-ben). Tehát a szigetek összességét jellemezhetjük a szigetek felületi sűrűségével (N_s), sugarukkal (r) és az illeszkedési szöggel (θ) függetlenül a mérettől. A félgömbhöz hasonló szigetekből álló szigetes réteget a réteg effektív vastagságával is jellemezhetjük:

$$H_{eff} = \frac{2}{3} \pi \varphi(\theta) N_s \langle r^3 \rangle, \quad (1.4a)$$

ahol $\langle r^3 \rangle$ a sugarak köbének átlaga, és $\varphi(\theta) = 1 - 3\cos(\theta)/2 + \cos^3(\theta)/2$.

Természetesen a rétegnövekedés fajtájától függően a nagyon vékony (néhány atomi réteg vastagságú) rétegek önmagukban is szigetesek, és ekkor szigetelésre nincs szükség. Ilyen szigetes rétegek esetében a szigetek formája eltérhet a csepp alaktól, és így az illeszkedési szög is különbözhet a nagyobb szigetek esetében mért egyensúlyi szögtől. A nagyon kis szigetek esetében a sziget egyetlen nanokristály, amelynek alakját a kristályszerkezet is meghatározza [30].

A végén megjegyezhetjük, hogy az illeszkedési szög a szigetek egyensúlyi alakjának felvétele után a hőmérséklettől és a sziget mérettől függetlenül

állandónak tekinthető [31]. A gömbsüvegszerű szigetek illeszkedési szögét a

$$W = \gamma(1 + \cos\theta) \quad (1.4b)$$

képlet határozza meg, ahol W az adhéziós munka és γ a felületi energia [32].

1.4. Felületi Ostwald-érés

Ostwald-érésnek nevezzük azt a folyamatot, amely során a nagyobb részecskék a kisebbek rovására nőnek, és az anyagtranszport valamilyen diffúziós folyamat által megy végbe. A térfogati Ostwald-éréshez hasonlóan szigetes rétegek esetében a felületen is lejátszódhat ez a jelenség. A jelenség hajtóereje a Gibbs–Thomson effektus, ami a különböző méretű szigetek körül kialakuló különböző koncentrációk következtében fellépő gradiens okozta anyagtranszport.

1.4.1. Gibbs–Thomson reláció

A Gibbs–Thomson relációt eredetileg a különböző méretű szigetek feletti gőznyomás-különbségekre írták fel. A kisebb szigetek felett az atomok gőznyomása nagyobb, mint a nagy szigetek felett, így a nagyobb szigetek felé atomáram indul meg. Ezért a nagy szigetek nőni fognak a kisebbek rovására, tovább növelve az egyre kisebb szigetek feletti gőznyomást. Így a szigetek sokaságára jellemző átlagos cseppméret is növekedni, a szigetek száma pedig csökkenni fog.

Ahhoz, hogy belássuk a Gibbs–Thomson relációt, abból kell kiindulnunk, hogy mennyire változik meg az atomok száma a gőzfázisban (dn), abban az esetben, ha a felületet dA -val megnöveljük;

$$\mu dn = \gamma dA, \quad (1.5)$$

ahol μ a kémiai potenciál és γ a felületi energia.

Mivel $dA = 8\pi r dr$ és $dn = 4\pi r^2 dr / \omega$

$$\frac{dA}{dn} = \frac{2\omega}{r}. \quad (1.6)$$

(1.6)-t behelyettesítve az (1.5) képletbe

$$\mu = \frac{2\gamma\omega}{r}. \quad (1.7)$$

Ideális gáz esetére felírható a Boyle–Mariotte törvény, amely egy atomra nézve $\omega=kT/p$, ahol ω az atomi térfogat, állandó és mivel $d\mu=\omega dp$

$$d\mu=(kT/p)dp. \quad (1.8)$$

Integrálás után az (1.8)-ból a következő egyenletet kapjuk:

$$\mu-\mu_o=kT\ln(p_r/p_{eq}). \quad (1.9)$$

Felhasználva (1.7)-t az (1.9) egyenlet a következőképpen írható fel:

$$\frac{p_r}{p_{eq}} = \exp\left\{\frac{2\gamma\omega}{rkT}\right\}, \quad (1.10)$$

ahol p_{eq} egy sík felület feletti gőznyomás, p_r egy r görbületi sugarú sziget feletti gőznyomás. Az (1.10) összefüggést Gibbs–Thomson relációnak nevezzük. Ha figyelembe vesszük, hogy az adatomokat egy kétdimenziós híg gázrendszernek lehet tekinteni, ilyen esetben az adatomok kémiai potenciáljára az (1.8)-cal analóg összefüggés:

$$\mu-\mu_o=kT\ln(c_r/c_{eq}) \quad (1.11)$$

áll fenn, akkor az (1.10)-et a következőképpen lehet felírni:

$$\frac{c_r}{c_{eq}} = \frac{n_r}{n_{eq}} = \exp\left\{\frac{2\gamma\omega}{kTr}\right\} \cong \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{kTr}\right), \quad (1.12)$$

ahol n_r , c_r , illetve n_{eq} , c_{eq} a megfelelő adatom koncentrációk, illetve relatív törtek.

1.4.2. Az Ostwald-érés kinetikája

A nagy szigetek növekedése a kisebbek rovására csökkenti a felület-térfogat arányát, ami energetikailag kedvező. A felületi Ostwald-érés következtében a szigetek szemcseméret eloszlása megváltozik. A szigetek szemcseméret eloszlásának változását felületi Ostwald-érés közben Chakraverty [9], illetve Geguzin és Kaganovszkii [10, 11] tanulmányozta elsőként. A két egymástól függetlenül megszületett elméletet a Lifshitz és Slezhov által kifejlesztett három dimenziós elméletre [33] alapozták, amely oldatban lévő szemcsék Ostwald-érésével foglalkozik. Számításainknál a [9]-ben részletezett elméletet használtuk

fel, de meg kell jegyeznem, hogy a Geguzin és Kaganovszkii elméletében a szigetek körül kialakuló koncentráció gradienseket a Chakraverty leegyszerűsített képéhez viszonyítva általánosabban, a diffúziós úthossz felhasználásával kezelik. Erre részletesebben a következőkben ki fogok térni. Az Ostwald-érés elméletével manapság is többen foglalkoznak, amire tanúbizonyság a közelmúltban megjelent cikkek [34, 35, 36]. Az Ostwald-éréssel foglalkozó kísérleti cikkek a [13, 14, 37, 38, 39]-ban találhatóak. Mielőtt rátérek az elmélet tárgyalására, áttekintem a szigetek felületi Ostwald-érésének feltételeit. Négy fő feltétel teljesülése szükséges a „tisztá” felületi Ostwald-érés megfigyeléséhez:

- A görbült felület körüli adatom-koncentráció függése a sugártól csak nanométeres skálán jelentős. Így a szigetek relatív méretváltozása Ostwald-érés közben csak a nagyon kis méretű szigetek esetében jelentős. Tehát az első feltétel, hogy a szigetek eléggé kicsik legyenek a Gibbs–Thomson effektus létrejöttéhez.
- A teljes adszorbeált réteg megmaradása a felületen, tehát a párolgás és a beoldódás elhanyagolható legyen a hőkezelések közben.
- A diffúziós úthossz nagyobb legyen, mint a szomszédos szigetek közti átlagos távolság, azaz a szigetek körüli diffúziós terek lapoljanak át.
- A dinamikus koaleszcencia (a szigetek, mint egészek vándorlása és egyesülése) és más felületi jelenségek jelentősége a morfológiai változásokban az Ostwald-éréshez képest elhanyagolható legyen.

Még egy fontos feltétele van az Ostwald-érés megfigyelhetőségének, amelyet célszerű külön említeni. Ez a megfigyelési módszerben rejlik. Mivel az Ostwald-érés közben nagyon kis szigeteteket és nagyobb szigetek esetében relatíve kis változásokat kell megfigyelni, ügyelni kell arra, hogy a megfigyelési módszer érzékenysége kielégítse feltételeinket.

A következőkben áttekinjük az Ostwald-érés elméletét konzervatív rendszerekre.

Az Ostwald-érés során az atom kioldódik egy kis szigetből, a hordozó felületén diffundál és beoldódik egy nagyobb szigetbe. Az adatomok átlagos koncentrációja a felületen a folyamat előrehaladtával csökken (mert az átlagos sugár nő) és a rendszerhez tartozó egyensúlyi koncentrációhoz tart.

Vegyünk egy T hőmérsékletű mintát, amelyen a szigetek gömbszerűek és eloszlásfüggvényük t időben $f(r,t)$. Az $f(r,t)$ függvény az r sugarú szigetek száma egységnyi felületen.

A felületen a szigetek száma

$$N_s(t) = \int_0^{\infty} f(r,t) dr, \quad (1.13)$$

a szigetes réteg tömege pedig

$$\phi = \alpha_o \int_0^{\infty} f(r,t) r^3 dr \quad (1.14)$$

integrállal adható meg, ahol $\alpha_o = 2\varphi(\theta)\rho/3$ és ρ a réteg anyagának a sűrűsége.

Lifshitz és Slezhov [29] elméletéhez hasonlóan itt is felírható a kontinuitási egyenlet

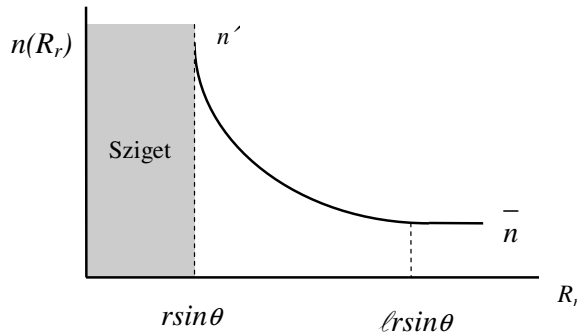
$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} [f(r,t)\dot{r}] = 0, \quad (1.15)$$

ahol $\dot{r} = dr/dt$. A (1.15) egyenlet megoldása függ az \dot{r} megválasztásától, és mindig a lassúbb folyamat határozza meg. Ezért két esetről beszélhetünk. A felületi diffúzió kontrollnál (FDK) az adatomok vándorlása a felületen lassabb, mint az atomok kioldódása a szigetekből. Fordított esetben felületi reakció kontrollról beszélhetünk. Ebben az esetben az atomok kioldódásához a szigetekből valamilyen kémiai reakció bekövetkeztéhez van szükség, amely lassabb a felületi diffúziónál.

Tárgyaljuk először a FDK esetét, és írjuk fel a második Fick egyenletet polárkoordináta rendszerben [9]

$$\frac{1}{R_r} \frac{d}{dR_r} \left[R_r D_s \frac{dn(R_r)}{dR_r} \right] = 0, \quad (1.16)$$

ahol R_r polárkoordináta, $n(R_r)$ az adatomok lokális koncentrációja a felületen.



1.5. ábra. Az r sugarú sziget körüli adatom-koncentráció-eloszlás ($n(R_r)$) vázlatos rajza.

Az (1.16) egyenlet megoldása az $n(R_r) = K_1 \ln(R_r) + K_2$ formában adható meg (1.5. ábra), ahol R_r , ahogy már említettük a sziget közepétől mért távolság és K_1 , illetve K_2 állandók.

Az említett egyenlet megoldásánál a [9] hivatkozásában Chakraverty a következő

határfeltételeket használta:

$$\begin{aligned} n(R_r) &= n', \text{ ha } R_r = r \sin(\theta), \text{ a sziget szélénél,} \\ n(R_r) &= \bar{n}, \text{ ha } R_r = \ell r \sin(\theta), \end{aligned} \quad (1.17)$$

ahol ℓ az úgynevezett normált árnyékolási távolság. Az árnyékolási távolság dimenziótlan. A Chakraverty elméletében bevezetett ℓ állandónak tekinthető, és értéke általában közelítőleg kettő és három közé esik [9].

Fontos megemlíteni, hogy [10, 11]-ben - általánosabb tárgyalásból - a koncentráció lecsengését a felületi diffúziós úthossz (λ_s) bevezetésével adják meg, ami hőmérséklettől függő mennyiség.

Felhasználva az (1.17) határfeltételeket [9] az adatom koncentráció eloszlása egy sziget körül a következő egyenlettel írható le:

$$n(R_r) = \frac{\bar{n} - n'}{\ln \ell} \ln(R_r). \quad (1.18)$$

Azoknak az atomoknak a száma, amely időegység alatt felületi diffúzió révén a szigethez ér a következő egyenlettel adható meg:

$$J_d = \frac{2\pi D_s}{\ln \ell} [\bar{n} - n']. \quad (1.19)$$

Egy sziget sugarának időfüggését a

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{2}{3} \pi r^3 \varphi(\theta) \right] = J\omega \quad (1.20)$$

képletből lehet meghatározni, ahol ω az atomi térfogat.

Általában a folyamatot a felületi diffúzió vagy a határfelületi reakció kontrollálja [9]. A határfelületi reakció kontroll esetével itt nem foglalkozom, de megemlítem, hogy abban az esetben az atomok kioldódását a szigetből egy β (méter/másodperc dimenziójú) paraméterrel lehet jellemezni, amely meghatározza az atomok kioldódásának sebességét.

Chakraverty megmutatta, hogyha a határfelületi reakció gyors (felületi diffúzió kontroll), azaz a

$$\beta r \varphi(\theta) \gg \frac{D_s}{\ln \ell}, \text{ illetve közelítőleg } \beta r \gg D_s \quad (1.21)$$

teljesül, akkor az (1.20) egyenlet megoldása

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2n_{eq} \gamma \omega^2 D_s}{\ln \ell kT \varphi(\theta) r^* r^2} \left[\mathbf{1} - \frac{r^*}{r} \right], \quad (1.22)$$

ahol $r^* = \frac{2\gamma\omega}{kT \ln(\bar{n}/n_{eq})}$ a szigetek kritikus sugara. Az r^* az a szigetsugár, amelynél a $dr/dt=0$. Tehát, ha az $r > r^*$, a sziget növekedni, ha pedig $r < r^*$, akkor a sziget fogyni fog.

Chakraverty [9] meghatározta az r^* (kritikus sugár) változásának időfüggését is, amely felületi diffúzió kontroll esetében a következő:

$$r^*(t) - r^*(0) = \left[\frac{t}{B_{FDK}} \right]^{1/4}, \quad (1.23)$$

ahol

$$\frac{1}{B_{FDK}} = \frac{8D_s \omega^2 \gamma n_{eq}}{45 \ln \ell \varphi(\theta) kT}. \quad (1.24)$$

A szigetek átlagos sugara gyakorlatilag megegyezik a kritikus sugárral [33]. Így a (1.23) képletből látszik, hogy FDK esetében a szigetek átlagos sugarának negyedik hatványa az idővel lineárisan változik.

A (1.23) összefüggés alkalmas az adott hőmérsékleten a felületi anyagtranszport diffúziós együttható (D_M) meghatározására. Tudjuk, hogy az anyagtranszport diffúziós együttható és az intrinsic diffúziós együttható között az (1.3a) összefüggés áll fenn. Felhasználva ezt, valamint a kritikus sugár és az átlagos sziget sugár egyenlőségét, a D_M -et a következő formában írhatjuk fel:

$$D_M = \frac{45 \ln \ell \varphi(\theta) kT}{8\omega^2 \gamma n_o} \frac{d[\bar{r}(t)]^4}{dt}, \quad (1.25)$$

ahol az n_o a felületen lévő atomi helyek száma.

Ha ismerjük az Ostwald-érés alatt a szigetek átlagos sugara negyedik hatványának időbeli változását és a többi állandót, FDK esetében a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatót az (1.25) képlettel határozhatjuk meg. A szigetek átlagos sugarának változását figyelemmel kísérhetjük valamilyen mikroszkópiai eljárással, de akár Auger-elektron-spektroszkópiával is. Az Auger-elektron-spektroszkópiás méréseknél használt munkaképlet levezetését a kísérleti részben az adott kísérletek előtt fogom ismertetni.

Az Ostwald-érés leírására FDK esetében az általánosabb Geguzin- és Kaganovszkii-féle leírás [10] a következő egyenletet adta meg:

$$D_M = \frac{\ln(\lambda_s / (\bar{r}(t) \sin \theta)) \varphi(\theta) kT}{\sin \theta \omega^2 \gamma n_o} \frac{d[\bar{r}(t)]^4}{dt}, \quad (1.26)$$

ahol λ_s a felületi diffúziós hossz.

Az (1.25) és (1.26) egyenlet akkor lesz ekvivalens, ha felírható a következő egyenlőség:

$$\ln \ell = \frac{8 \ln(\lambda_s / (\bar{r}(t) \sin \theta))}{45 \sin \theta}, \quad (1.27)$$

és az (1.27) képlet segítségével az a Chakraverty feltevés, hogy $\ell \cong 2,5$ ellenőrizhető.

1.5. Párolgási kinetikából meghatározható diffúziós paraméterek

Szigetes rétegek esetében az atomok párolgása kétféleképpen valósulhat meg, mégpedig közvetlenül a szigetekről, vagy közvetetten a hordozó felületéről. Ha a szigetek által lefedett terület sokkal kisebb, mint a hordozó szabad felszíne, a szigetekről történő közvetlen párolgás elhanyagolható. A szigetek által lefedett területet a

$$\xi = \pi \sin^2 \theta \sum_i N_{s_i} r_i^2 \quad (1.28)$$

képletből számítható ki, ahol θ az illeszkedési szög, r_i a szigetek sugara, N_{s_i} az r_i sugarú szigetek sűrűsége. Tehát, ha $\xi \ll 1$, akkor a szigetekről történő közvetlen párolgás a zaffir felületéről történő párolgáshoz viszonyítva elhanyagolható.

A párolgás mechanizmusa három részre osztható. Első lépésben az egyes atomok elhagyják a fém szigeteket és a hordozó felületére kerülnek. Ha ehhez egy kémiai reakció végbemenetele szükséges, akkor az lassíthatja a folyamatot, ezzel gátolva az atomokat a felületre való jutásban. Ezt a folyamatot a β reakciósebességgel jellemezhetjük. Második lépésben felületi diffúzió megy végbe a hordozó felületén, amit a felületi diffúziós hossz jellemez. Harmadik lépésben az adatomok elhagyják a hordozó felületét. Az atomok párolgását a párolgási árammal (I_{eo}) jellemezhetjük. Mint az Ostwald-érésnél, itt is különbséget lehet tenni kétféle rezsim között. Ha a felületi diffúzió gyorsabb, mint a szigetekről történő kioldódás, akkor a folyamat felületi reakció kontrollált, ellenkező esetben felületi diffúzió kontrollról van szó.

Egyensúlyi adatom koncentrációnál az effektív rétegvastagság H_{eff} csökkenése a

$$-\frac{dH_{eff}(t)}{dt} = \alpha_{eff} I_{eo} \omega \quad (1.29)$$

differenciál egyenlettel írható le, ahol α_{eff} az effektív párolgási együttható [8].

Felületi diffúzió kontroll esetében ($\beta \bar{r} \gg D_s$), amikor a diffúziós terek átlapolnak és ha $\alpha_{eff} \cong 1$, a fogyás független a morfológiától az effektív rétegvastagság időderiváltja a következőképpen adható meg:

$$-\frac{dH_{eff}}{dt} = \frac{\omega c n_o}{\tau} = \frac{\omega D_M n_o}{\lambda_s^2}. \quad (1.30)$$

Tehát a fogyás korai szakaszában, amikor a diffúziós terek még átlapolnak, az effektív rétegvastagság csökkenését az (1.30) képlettel lehet leírni.

Párolgás esetén lehetőség van a szigetes réteg határa elmozdulásának megfigyelésére is. E jelenségnek az oka abban rejlik, hogy a szigetek körül a diffúziós terek átlapolnak, és az üres felület felé koncentráció gradiens alakul ki. Tehát a szélső szigetek gyorsabban fogynak, és ez a szigetes réteg határának elmozdulásához vezet. Ekkor a határelmozdulás ($Y(t)$) és az effektív rétegvastagság között a következő összefüggés áll fent [8]:

$$Y(t) - Y(\mathbf{0}) = \frac{\lambda_s}{2} \ln[H_{eff}(t)/H_{eff}(\mathbf{0})]. \quad (1.31)$$

Az (1.31) összefüggés felhasználásával a határeltolódásból és az effektív rétegvastagság csökkenéséből meghatározhatjuk a felületi diffúziós úthosszt. Ezt behelyettesítve az (1.30) képlet integrális alakjába, az adott rendszerre meghatározható a felületi anyagtranszport diffúziós együttható.

A fogyás korai szakaszában megfelelő szigetsűrűségeknél várható, hogy a diffúziós hossz nagyobb, mint a szigetek közti távolság, viszont a párolgás vége felé szinte mindig azzal a helyzettel állunk szemben, hogy

$$\lambda_s < L/2, \text{ de } \lambda_s > \bar{r} \sin \theta, \quad (1.32)$$

azaz a szigetek individuálisan fogynak. Emiatt – az elmélet szerint – a $H_{eff}(t)$ görbén törés várható, ha a szigetek fogyása már nem átlapoló diffúziós terek mellett történik. A görbének a második részén az $\bar{n} \approx \mathbf{0}$. Feltételezve, hogy az $n_{\bar{r}}, N_s$ közelítőleg időtől független és $2\gamma\omega/\bar{r}kT \ll 1$ az effektív rétegvastagság a következőképpen adható meg [8]:

$$H_{eff}(t) - H_{eff}(\mathbf{0}) = 2\pi N_s n_o D_s \omega n_{\bar{r}} t. \quad (1.33)$$

Az (1.33) egyenlet tartalmazza a felületi diffúziót jellemző diffúziós együtthatót, ezért ez is felhasználható az együttható meghatározására. Mivel ez a folyamat általában a fogyás végén aktiválódik a második szakaszból a diffúziós együtthatót csak eléggé pontatlanul lehet meghatározni (pl. azért is, mert N_s nem állandó).

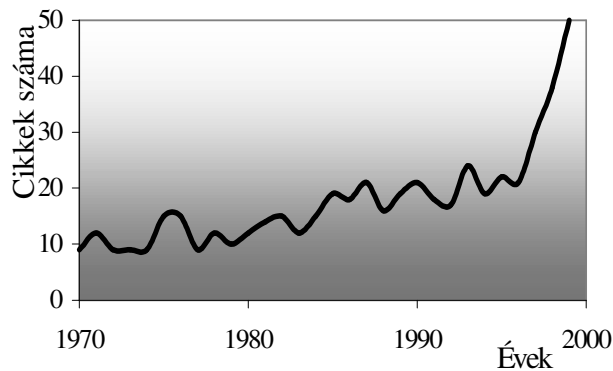
A felületi reakció kontroll esetében a szigetek szélén lejátszódó reakciók kontrollálják a párolgási folyamatot. Tehát ekkor a diffúziós folyamat a gyorsabb. A diffúziós kontrollnál kapott összefüggésekhez hasonló egyenleteket kaphatunk

ebben az esetben is [8], de mivel a kísérleteinkben a felületi reakciós kontroll nem játszott szerepet, ezzel az esettel itt nem foglalkozom.

1.6. Eddigi kísérletek áttekintése

A felületeken lejátszódó atomisztikus jelenségek, így a felületi diffúzió megértése egyre fontosabb, mivel egyre több felhasználásban jelennek meg atomisztikusan tervezett felületek. Az igényt az utóbbi években ugrásszerűen megnövekedett számú publikációk is alátámasztják (1.6. ábra).

A felületi diffúziót közvetlen atomi megfigyeléseken kívül más módszerekkel is



1.6. ábra. A felületi diffúzióval foglalkozó cikkek számának alakulása az utolsó három évtizedben.

kutatják. Általában a töltött részecskékkel való kölcsönhatást veszik alapul (elektronmikroszkópia, Auger-elektron-spektroszkópia, stb.), de ez a szigetelőknél - az elektrosztatikus töltődés miatt - nehézségeket okoz. Valószínűleg ezért is a fém-szigetelő rendszereken mért diffúziós paraméterek száma jóval elmarad a fém-fém rendszereken végzett diffúziós kísérletek számától.

Általában kétféle felületi diffúziós együtthatót lehet meghatározni: az egyik a felületi intrinsic diffúziós együttható, és a másik az anyagtranszport diffúziós együttható. E szerint a publikációk is két csoportba oszthatók. Továbbá - amint már említettem - a diffúziós együtthatókat Arrhenius összefüggéssel írjuk le. Abban az esetben, ha nagyobb hőmérséklet tartományban tudunk diffúziós együtthatót meghatározni, észrevehetjük, hogy az amúgy lineáris Arrhenius típusú hőmérsékletfüggés egy bizonyos hőmérsékleten megtörik, felfelé görbül. Tehát a diffúziós együttható hőmérsékletfüggését egy alacsony és egy magas hőmérsékletű tartományra oszthatjuk [5].

Gyakran ugyanazon a rendszeren végzett különböző, a felületi diffúziós paraméterek meghatározására irányuló mérések eltérő eredményeket hoztak. Ezt általában az anyagok közti különbségekre vagy a különböző vákuumkörülményekre fogják. Valóban a felületi diffúzió nagyon érzékeny a szennyeződésekre, a hordozókra és a felületi hibákra. A felületi diffúziós együttható meghatározásában publikált cikkek közül itt kiemelem a [40] hivatkozást, amelyben a ^{51}Cr felületi diffúziójáról számolnak be MgO, Al_2O_3 és spinel hordozókon.

1999-ben jelent meg a Landolt Börnstein sorozatban a legújabb, nem fémes anyagok diffúziójával foglalkozó könyv [5]. Itt található egy összegzés az eddig meghatározott felületi diffúziós együtthatókról is.

Megemlítem Beszeda Imre munkáját, amelyben szigetes rétegek párolgásának vizsgálatával határozott meg felületi diffúziós paramétereket [12]. A doktori értekezésében összegezve munkáját közölte a Ni, Cu és Ag felületi diffúziós és reakciókinetikai paramétereit zafír hordozón. A szigetes fém rétegek közül az első kettő reaktívnak bizonyult úgy, hogy itt határfelületi reakció kontrollálta a párolgási folyamatot.

A mi kísérleteinknél a hordozóval nem reagáló fém réteget akartunk vizsgálni. Így esett a választás a Pd-ra. Továbbá a Pd rétegnövekedéséről és a szigetes réteg morfológiájáról zafír és MgO hordozókon az utóbbi időkben már több publikáció is megjelent [30, 41, 42, 43, 44, 45], és ez nagymértékben elősegítette a tervezett morfológiájú rétegek gyors elkészítését.

2. Mérési módszerek és a kísérletek

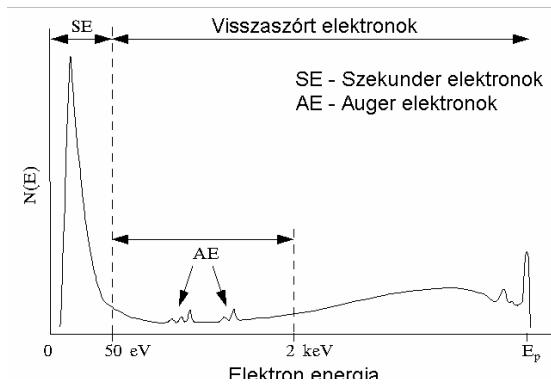
A fejezet első pontjában a kísérletek alatt használt mérési módszereket ismertetem. A kísérletekben Al_2O_3 és MgO hordozón Pd rétegeket vizsgáltunk. A második és harmadik részben a minták kísérletekhez való előkészítését és az egyes kísérletek körülményeit tárgyalom részletesen.

2.1. Mérési módszerek

A kísérleteket Auger-elektron-spektroszkóp (AES), pásztázó elektronmikroszkóp (PEM) és atomerő mikroszkóp (AEM) felhasználásával végeztem. Ezeket a módszereket és berendezéseket a következőkben röviden ismertetem.

Az Auger-elektron-spektroszkópiát kezdetben felületi tisztaság ellenőrzésére használták, mivel az a minta kb. $0,5 \text{ nm}$ vastag felső rétegeről szolgáltat információt. Kihhasználva ezt a tulajdonságot az utóbbi időkben egyre több területen talál felhasználásra. Így alkalmas például szegregáció, felületi spinel képződés, térfogati, szemcsehatár és felületi diffúzió vizsgálatokra is. Felépítését tekintve az AES berendezés nagyvákuumú kamrából, monoenergiás elektronforrásból és többcsatornás elektrondetektorból áll. Működésének elve: primer elektron-nyalábbal gerjesztve a minta atomjainak belső elektronjait, és a mintából jövő Auger elektronokat detektáljuk (ld. 2.1. ábra). Ezek az Auger elektronok információt szolgáltatnak a vékony felületi réteg összetételéről, valamint az egyes elemek koncentrációjáról. Az Auger-spektrum csúcsainak helyzete jellemzi a felületi rétegben lévő atomokat, a csúcsok alatti terület pedig az adott elem koncentrációját. Az AES analizátoraiban a kis Auger-intenzitások miatt általában a derivált spektrumot analizálják, amelyből ugyancsak meg lehet határozni mindkét fent említett jellemzőt.

Az AES méréseket a Marseille-i egyetem SERMEC B61 laboratóriumában

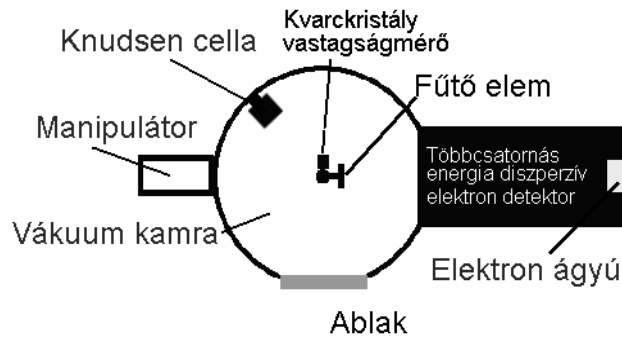


2.1. ábra. A mintával kölcsönhatásba lépett elektronok osztályozása

RIBER típusú berendezésen végeztem, amelynek vázlatos rajza a 2.2. ábrán látható.

Szigetes rétegek esetén a réteg Auger-intenzitásának változása bizonyos feltételeknél arányos a szigetek által lefedett felület változásával. Ezek a feltételek: a szigeteknek viszonylag nagyoknak, a felületen lévő adatomok koncentrációjának pedig az Auger berendezés érzékenységi küszöbe alatt kell lennie, és a szigetek

alakjának (pl. illeszkedési szög) a folyamatok közben nagyjából változatlanoknak kell maradnia. Sok esetben a fedettség változásának követése elegendő a szigetes réteg morfológiai változásainak vizsgálatához. De mivel az AES-es mérésekből a kezdeti morfológiát nem lehet meghatározni, minden egyes AES mérésnél a szigetes réteget kezdetben valamilyen más, vizuálisabb módszerrel kell vizsgálnunk. Ilyen

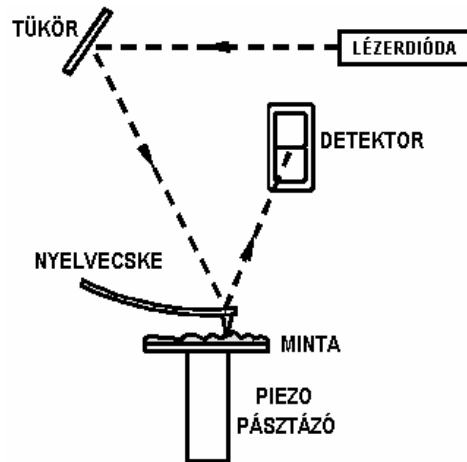


2.2. ábra. Az AES felépítésének vázlatos rajza

módszer lehet például a pásztázó elektron-mikroszkópia, vagy azokban az esetekben, amikor annak felbontása nem elegendő - a szigetek néhány nanométeres mérete miatt - a kezdeti morfológia meghatározása AEM-mel lehetséges.

A pásztázó elektronmikroszkópiában egy jól fókuszált monoenergiás elektronnyaláb pásztázza a minta felületét, és a mintával kölcsönhatásba lépett vagy a mintából kilökött (szekunder, visszaszórt; ld. a 2.1. ábrán) elektronokat detektálják.

Képet úgy kapunk a mintáról, hogy a pásztázással szinkronba lévő elektronsugárcső elektronnyaláb intenzitását a detektált jellel moduláljuk. A mi esetünkben a visszaszórt vagy a szekunder elektronok jeléből generáltunk képet. Kísérleteinknél AMRAY 1830i típusú elektronmikroszkópot használtunk. A gyorsítófeszültség minden esetben 20 kV volt. Az így kapott képeket a mikroszkóp számítógépén található kép-analizáló program segítségével elemeztem. Az általunk használt PEM felbontása sajnos sok vizsgálatnál nem volt kielégítő, ezért ezekben az esetekben egy másik technikát alkalmaztunk. A $0,5\text{ nm}$ effektív rétegvastagságú szigetes rétegeket AEM segítségével vizsgáltuk.



2.3. ábra. AEM működésének vázlatos rajza

Az AEM-os vizsgálatoknál a minták morfológiáját NT-MDT P7-SPM típusú berendezéssel „tapping” módban tanulmányoztuk. Itt a mintát egy nanométeres tű pásztázza, miközben bizonyos rezonanciafrekvenciával rezeg. A tű egy úgynevezett „nyelvecske” végén van (2.3. ábra). A nyelvecskére rögzített tükör által visszavert lézernyaláb kitérésének figyelésével, számítógép segítségével a minta felületéről „domborzati” képet alkothatunk. A tű alakja fontos szerepet játszik a képalkotásban, és valós képet csak a tű alakjának figyelembevételével lehet alkotni. Tehát számításba véve a tű alakját és méreteit a szigetes rétegre jellemző minden morfológiai

paraméter meghatározható (még a szigetek magassága is).

2.2. Minták és a kísérletek előkészítése

A minták szakszerű előkészítése a kísérletek egyik legfontosabb része. Különösen így van ez a felületi jelenségek tanulmányozásánál, ugyanis a felületek a másodperc tört része alatt beszennyeződhetnek vagy eloxidálhatnak. Ezeket a számunkra előnytelen folyamatokat sok esetben nagyon nehéz, vagy egyszerűen lehetetlen kiküszöbölni. Ezért különös figyelmet kell szentelni a minták előkészítésére és a kísérleti körülmények kontrolljára.

Ebben a részben a minták kísérletekhez való előkészítéséről lesz szó. A konkrét eseteket a Kísérleti körülményeknél fogom ismertetni.

A kísérletekhez Al_2O_3 és MgO hordozó egykristályokat használtunk. Ezek a kristályok a széles tiltott zónájú szigetelők körébe tartoznak. Viszonylag egyszerű és széleskörűen vizsgált szerkezetük miatt közkedvelt hordozó egykristályok [46].

A Kyocera által előállított polírozott ($10\bar{1}2$) felületű 1 mm vastagságú Al_2O_3 egykristály lapokat gyémánt tárcsás fűrészsel vágtam a kívánt méretre. A PEM vizsgálatok esetében $5\times 5\text{ mm}$, az AES vizsgálatok esetében pedig $10\times 5\text{ mm}$ méretű mintákat használtam. A vágás után a hordozó lapokat acetonban, alkoholban majd desztillált vízben tisztítottam ultrahanggal. Végül kloroform felhasználásával tisztítottam a mintákat miközben reflexiós mikroszkóppal ellenőriztem a felületet.

Mivel a felületek nagy mennyiségben tartalmazhatnak felületi szerkezeti hibákat, minden esetben a megjelölt zafír hordozókat levegőn hőkezeltük. Ezekkel a hőkezelésekkel megpróbáltuk rekonstruálni a minták felületét, csökkentve a felületi hibahelyek számát is [22].

A Pi-Kem által előállított MgO egykristály hordozókat egyik AES-es kísérletünkben alkalmaztuk. A $10\times 5\text{ mm}$ -es mintákat alkoholban tisztítottam, majd a felület rekonstrukciója (a felületi hibák csökkentése) érdekében levegőn hőkezeltük.

A kísérleteket részben a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszékén PEM és AEM felhasználásával, részben pedig a Marseille-i Faculté de St. Jérôme Egyetem SERMEC B61 laboratóriumában végeztem. Ezek a mérések nem csak mérés technikában, de a párologtatási és a hőkezelési körülményekben is különböztek, ezért ezeket külön-külön fogom tárgyalni. A kísérleti rész sorrendjéhez igazodva először a Marseille-i AES-es mérések körülményeiről szólok.

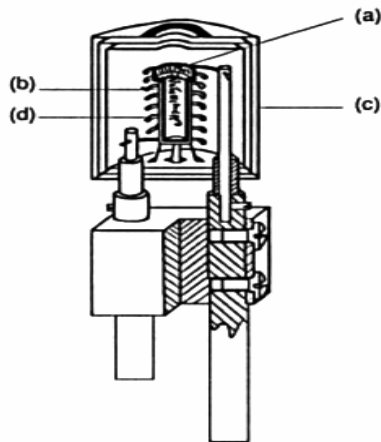
A hordozók felületi szerkezetének hőkezeléses rekonstrukciója után a hordozókat az AES berendezésbe helyeztem. A mintákat Wolfram szálból készített csíptetőkkal rögzítettem a fűtőelemhez. A Pd felpárologtatása a zafír és MgO hordozókra az AES berendezés vákuumterében történt. A hőkezelésekhez Boralectric típusú fűtőelemet használtunk, amelynek a hőmérséklet-áram karakterisztikáját egy hitelesítő méréssel állapítottam meg. A hitelesítés közben a hőmérsékletet a mintára rögzített termopárral mértem. A további hőkezelések során a hőmérsékletek beállításakor a hitelesítési görbét használtam. A mérések a

hőkezelés megszakítása nélkül *in-situ* történtek. A párologtatás előtt a mintákat vákuumban hőkezelttem. A párologtatás Knudsen cellából történt. A Knudsen cella vázlatos keresztmetszeti képe a 2.4. ábrán látható, ahol (a) kerámia tégely, (b) párologtatni kívánt anyag, (c) árnyékoló lemezek és (d) fűtőszál. A párologási áramot kvarckristály vastagságmérő segítségével határoztam meg a mérőfej Knudsen cella irányába való fordításával (ld. 2.2. ábra). A Knudsen cella fűtési áramával beállított párologási áram stabilizálódása után a mintát fordítottam a Knudsen cella elé. A párologtatási idő mérésével adott vastagságú Pd réteget készítettem. A párologtatást szükség esetén a szigetesítés, majd hőkezelések és a mérések követték.

Itt szóljunk néhány szót a szigetesedésről. Alacsony hőmérsékleten (szobahőmérsékleten) a Pd nukleációja és réteg növekedése Al_2O_3 és MgO hordozókon [47, 48, 49] a kritikus fedettség (kb. 1-1.5 monoréteg) alatt Volmer-Weber mechanizmussal történik, aztán a Stranski-Krastanov mechanizmussal folytatódik [50]. Tehát eleinte kedvezőbb a kétdimenziós szigetek kialakulása, de a kritikus fedettség felett megindul a háromdimenziós szigetek képződése. Tehát a fém-hordozó kötés ezekben a rendszerekben viszonylag nagy [50]. Magasabb hordozó hőmérsékleten a kétféle rétegnövekedés közötti váltás hamarabb következik be és ettől függően akár a rétegnövekedés kezdeti szakaszában is képződhetnek 3D szigetek. Ezért a vékony Pd rétegek esetében méréseinknél nem volt szükség szigetesítésre.

Egy mérési ciklusba tartozó különböző méréseket ugyanazon a mintán végeztem. A megfigyelt folyamat végén a mintát magas hőmérsékletre hevítve elpárologtattam a réteget és újabb, az előzővel megegyező Pd réteget készítettem a hordozóra.

A debreceni PEM-os méréseknél a Pd-ot árammal fűtött kerámia tégelyből párologtattam a zafír hordozóra. Előtte a kísérletekhez felhasznált Pd felületét ultrahanggal alkoholban gondosan megtisztítottam, és a párologtatás előtt a vákuumtérben a Pd rögöt egy kis időre a fém olvadáspontjára hevíttem a felületi és térfogati szennyeződések csökkentése érdekében.



2.4. ábra. A Knudsen cella vázlatos rajza

vastagságmérő segítségével *in-situ* mértem. A minták szigetesítése és hőkezelése egy másik nagyvákuumú berendezésben történt. Itt egy 15 mm átmérőjű

A réteg vastagságát a minta és a forrás távolságának kétszeresére elhelyezett kalibrált kvarckristály-

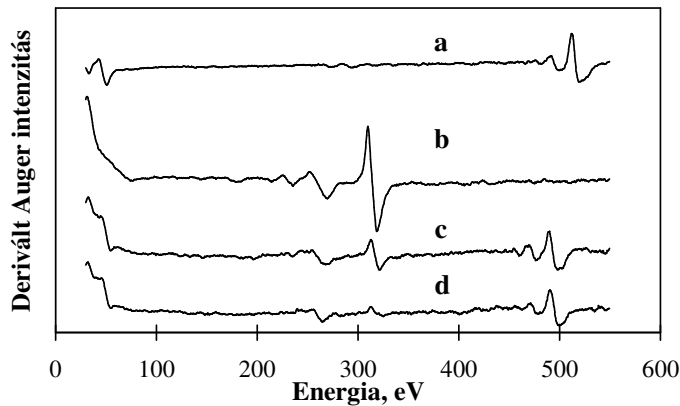
csökemencében a mintát egy tantál lemezből hajtogatott kis nyitott dobozban a csökemence középső, homogén hőmérsékletű részébe helyeztem. A hőmérsékletet a tantál dobozon belül elhelyezett termopárral mértem.

A hőkezelések hőmérsékletének kiválasztása próbamérésekkel történt.

2.3. Kísérleti körülmények

2.3.1. Pd párolgás vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}2$) felületén

A zafír hordozókat a kísérlet előtt 1473 K -en 24 órán át hőkezeltük levegőn. A hőkezeléses rekonstrukció után, a párologtatás előtti végső tisztító hőkezelés 1100



2.5. ábra. Auger spektrumok: a) tiszta hordozó felületről, b) Pd párologtatás után, c) szigetesítés után és d) a mérés végén.

K -en, 10^{-8} mbar nyomáson 30 percig tartott. Ez a hőkezelés az AES berendezésben történt, így a minta többet levegővel nem érintkezett. A Pd felpárologtatása előtt Auger-elektron spektrum felvételével ellenőriztük a felület tisztaságát. A spektrum a 2.5. ábrán (a) görbe) látható. A 30 - 550 eV energia intervallumban az alumínium (51 eV) és az oxigén (515 eV) csúcson kívül semmilyen más elem csúcsa nem jelentkezett. Így azt állíthatjuk, hogy a hordozó felülete a Pd párologtatása előtt kielégítően tiszta volt. A folytonos Pd réteget Knudsen cellából párologtattam a hordozó szobahőmérsékletű felületére, az AES vákuumterében. A párologtatási sebesség $0,5\text{ nm/perc}$ és a kezdeti Pd réteg vastagsága 8 nm volt. A párologtatás

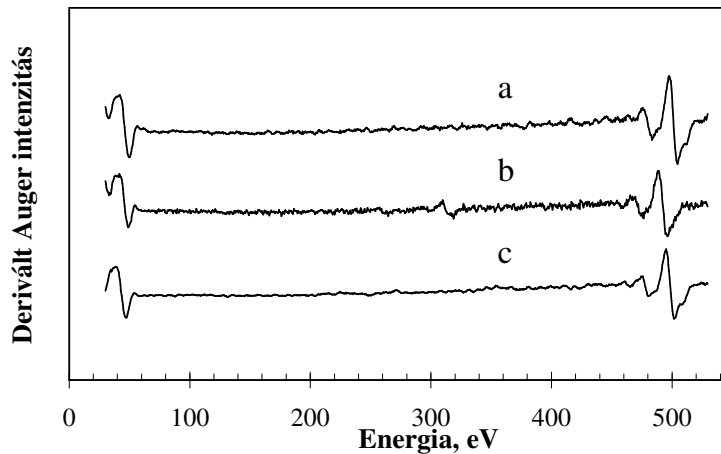
közben a nyomás 4×10^{-7} mbar körüli értékeket vett fel és a hőkezelések során nem haladta meg a 2×10^{-8} mbar értéket.

A szigetesítés 873 K-en 15 perces hőkezeléssel történt.

A hőkezeléseket 1053, 1063, 1073, és 1083 K-en végeztem. A hőkezelések közben *in-situ* figyelemmel kísértem a Pd 320 eV-os Auger-csúcs intenzitásának időbeli változását. A kísérletek végén a maradék palládiumot 1100 K-en 5 perces hőkezelésekkel távolítottam el.

2.3.2 Pd szigetes réteg Ostwald-érés vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén

Ezekhez a kísérletekhez felhasznált tisztított zafír mintákat az előzőekhez hasonlóan 1473 K-en 24 órát hőkezelttem levegőn. A vékony Pd réteget 0,05



2.6. ábra. Auger spektrumok: a) a tiszta hordozó felületről, b) Pd párologtatás után, c) tisztítás után.

nm/min sebességgel Knudsen cellából párologtattam a 673 K hőmérsékletű hordozóra. A kezdeti rétegvastagság $0,5\text{ nm}$ volt. A párologtatás közben a nyomás a vákuumkamrában nem haladta meg a $8 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ értéket. A 2.6. ábrán a mintáról készített Auger-spektrumok láthatók. Az a) spektrum a tiszta zafír felületről készült. Itt is látható, hogy a spektrum csak az alumínium (51 eV) és az oxigén (505 eV) Auger-csúcsokat tartalmazza. A b) spektrumon megjelenik a Pd (320 eV) csúcs. Ezen a spektrumon látható, hogy ebben az esetben nem kaptunk folytonos réteget, mivel az oxigén Auger-csúcs intenzitása csökkent, de teljesen nem tűnt el. A Pd nukleációjáról és szigetes réteg növekedéséről zafír hordozón a [41, 42, 51] cikkek számolnak be, amelyek segítséget nyújtottak megfelelő morfológiájú szigetes réteg elkészítésében.

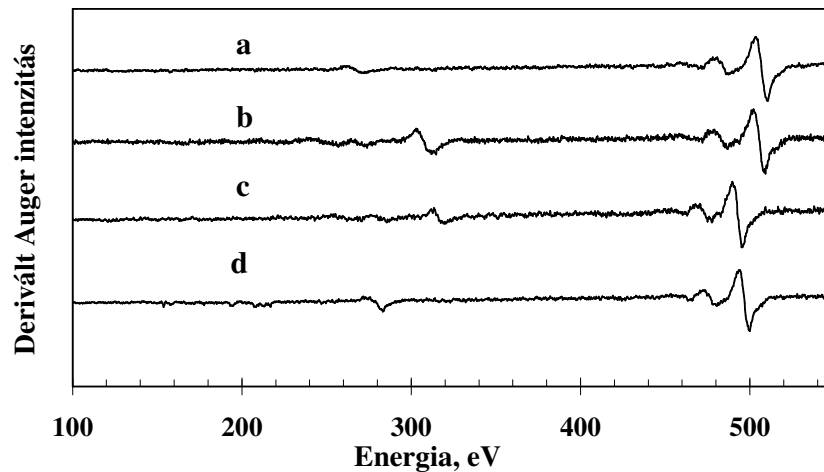
A kísérletnél szigetesítésre nem volt szükség. A hőkezelések $833, 853, 873, 903$ és 923 K -en történtek, míg a nyomás nem haladta meg a $6 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ értéket. A hőkezelések közben figyelemmel kísértük a Pd 320 eV -os Auger-csúcs intenzitásának időbeli változását. Itt is minden egyes mérést ugyanazon a mintán végeztem. Az Ostwald-érés végén az Ostwald-érett Pd réteget 15 perces hőkezelésekkel 1068 K -en párologtattam el.

2.3.3 Pd párologás és határeltolódás vizsgálatának kísérleti körülményei Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén

A hordozóként felhasznált Al_2O_3 egykristályokat ebben az esetben a párologtatás előtt 1773 K -en 22 órán át hőkezeltük levegőn. A Pd párologtatása kerámia csónakból, $0,17\text{ nm/perc}$ sebességgel és $1,5 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ nyomáson történt. A kezdeti rétegvastagság 25 nm volt. Ezekkel a feltételekkel folytonos Pd réteget kaptunk. A réteg szigetesítését egy másik vákuumrendszerben 1273 K hőmérsékleten 10 perces hőkezeléssel végeztem. Ezt követően a mintákat $1313, 1353, 1398$ és 1423 K -en hőkezelttem. Ennél a kísérlet sorozatnál - a többitől eltérően - a különböző hőmérsékleteken végzett méréseket különböző, de ugyanolyan körülmények között előállított mintákon végeztem. A szigetesítés és az azt követő hőkezelések közben a nyomás a vákuumtérben nem haladta meg az $1,5 \times 10^{-6}\text{ mbar}$ értéket. Az egyes hőmérsékleteken végzett véges idejű hőkezelések után a mintákat PEM-mel vizsgáltam. A mintáról készített képekből meghatároztam a szigetek átlagos sugarát, felületi sűrűségét és vizsgáltam a szigetes réteg és a tiszta hordozó felület közötti határ elmozdulását is. A határeltolódás megfigyelésénél, az egyes mintáknál természetesen ugyanazt a helyet vizsgáltam, míg a szigetes réteg jellemzőinek meghatározásánál mindig más és más területekről készített felvételt elemeztem. A szigetes réteg effektív vastagságának meghatározásánál a hőkezelés előrehaladtának függvényében $70-200$ szigetre átlagoltam.

2.3.4. Pd szigetes réteg Ostwald-érésének kísérleti körülményei MgO (100) felületén

Ezekben a kísérletekben MgO egykristály (100) felületét használtuk hordozóként. A mintákat a Pi-KEM gyártotta. A hordozó alkohollal való tisztítása után rekonstrukciós hőkezelésnek vetettük alá 1273 K -en 24 óráig levegőn. Azután a hordozókat még a Pd párologtatása előtt az Auger berendezés vákuumterében 20 percig 1073 K -en hőkezelttem $8 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ nyomáson. A 2.7. ábrán a mintáról készített Auger spektrumok láthatók, ahol az a) spektrum a Pd párologtatása előtt készült. Ezen a spektrumon a $100\text{-}550\text{ eV}$ energia intervallumban csak az oxigén (510 eV) és egy nagyon kicsi C (273 eV) Auger-csúcs látható. A szén megjelenése



2.7. ábra. Auger spektrumok: a) tiszta hordozó felületről, b) $0,5\text{ nm}$ vastagságú Pd réteg párologtatása után, c) Ostwald érés után és d) tisztítás után. a

felületen gyakori jelenség a hőkezeléseknél. A vékony $0,5\text{ nm}$ vastag Pd réteget Knudsen cellából párologtattam $0,05\text{ nm/min}$ sebességgel a szobahőmérsékletű mintára. A párologtatás közben a nyomás nem haladta meg a $8 \times 10^{-8}\text{ mbar}$ értéket.

A néhány atomi réteg vastagságú fémrétegek kerámia hordozón általában szigetesek. Ilyen Pd/MgO vékonyrétegek nukleációjáról és morfológiájáról számolnak be a [15, 43] cikkek. Így a mi esetünkben sem volt szükség a Pd réteg szigetelésére.

A hőkezelések 873 , 898 , 923 , 953 , 973 és 983 K -en, $8 \times 10^{-9}\text{ mbar}$ nyomáson történtek és itt is a Pd 320 eV -os Auger-csúcs intenzitásváltozásának időfüggését vizsgáltuk. A méréseket különböző hőmérsékleteken mindig ugyanazon a mintán végeztem. A szigetes réteg kezdeti morfológiáját AEM-mel határoztuk meg.

3. Kísérleti eredmények

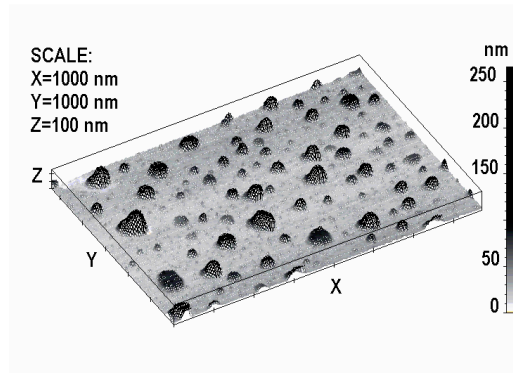
Ez a fejezet a mérések eredményeit tartalmazza. A különböző kísérletekből a párolgási és Ostwald-érési mechanizmusokat leíró elméletek által meghatározott diffúziós paraméterek összevetése és tárgyalása a fejezet végén, a diskusszióban található.

3.1. Pd párolgásának vizsgálata Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén AES-sel

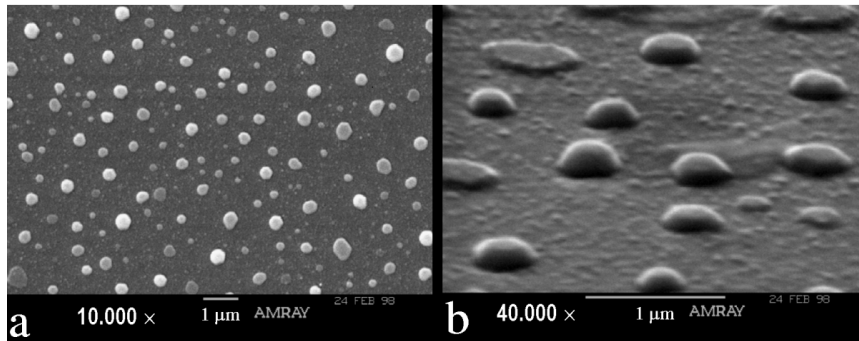
Legelőször Pd párolgását vizsgáltuk zafír egykristály ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén. Ebben az esetben nem volt közvetlen célunk a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatók meghatározása, de a párolgás vizsgálatával meghatároztuk a párolgási fluxust. Más diffúziós adatok ismeretében ez az eredmény felhasználható a felületi diffúziós paraméterek meghatározására is [16].

A 3.1. ábrán a szigetesített Pd réteg kezdeti állapotának AEM-os képe látható. A 3.2. ábrán pedig a minta felületéről készített PEM-os képek tekinthetők meg (a) felülnézet és b) 75° -ban döntött mintáról készített kép). A képekből a szigetek sűrűségét ($N_{so}=1,42 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$), sugaruknak átlagát ($\bar{r}=174 \text{ nm}$) és az illeszkedési szögét ($\theta=68^\circ$) is meghatároztam. Ezekből az értékekből a (1.4a) képlet felhasználásával kiszámítható a réteg kezdeti effektív vastagsága. A rétegvastagság értéke a mikroszkópos képekből $8,2 \text{ nm}$ -nek adódott, és ez az érték jól egyezik a kvarckristály vastagságmérővel kezdetben meghatározott 8 nm -es értékkel.

A 2.5. ábrán a vizsgálatok egyes fázisai között készített AES-es spektrumok láthatók. Az a) spektrum a tiszta hordozó felületéről készült, b) a Pd réteg párologtatása után, c) a réteg szigetesítése után és d) a mérés végén. A 2.5. ábra b) spektrumán látható, hogy az alumínium és az oxigén csúcsok eltűntek. Ebből a



3.1. ábra. A szigetes réteg AEM-os képe.



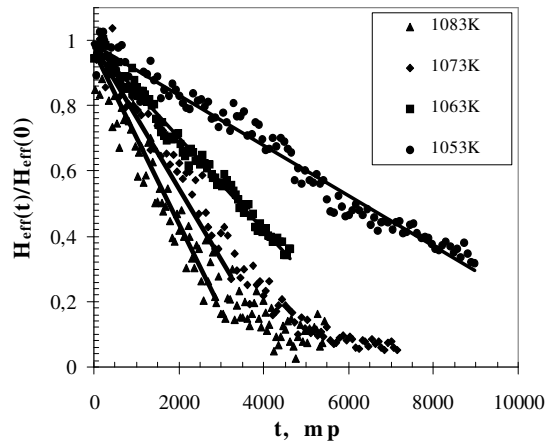
3.2. ábra. A Pd szigetes rétegről készített PEM képek (a) felülnézet, b) 75° döntött minta)

réteg folytonosságára lehet következtetni és ezért külön szigetesítő hőkezelésre volt szükség. Érdekes még megemlíteni, hogy a c) és d) spektrumokon a szénecsúcs (265 eV) jelenik meg, ami általában a hosszú hőkezeléseknél megjelenő szennyezés jele.

A Pd Auger csúcs intenzitásának mérésével megállapíthatjuk az effektív rétegvastagság változását. Feltételezve, hogy a hordozó felületén lévő adatomok koncentrációja az Auger berendezés érzékenységi határa alatt van, az Auger intenzitás arányos a szigetek sugarának négyzetével [12], és így felírható, hogy

$$\frac{H_{eff}(t)}{H_{eff}(0)} = \left(\frac{I(t)}{I(0)} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (3.1)$$

Tehát felhasználva a (3.1) képletet meghatározható a Pd szigetes réteg normalizált effektív rétegvastagságának, vi. $H_{\text{eff}}(t)/H_{\text{eff}}(0)$ hányadosnak az időbeli változása. A



3.3. ábra. A $H_{\text{eff}}(t)/H_{\text{eff}}(0)$ változása az idővel különböző hőmérsékleteken

különböző hőmérsékletek $H_{\text{eff}}(t)/H_{\text{eff}}(0)$ kinetikái a 3.3. ábrán vannak feltüntetve. Jól látható, hogy a kinetikák kezdeti részére könnyen illeszthetünk egyenest, de az is megfigyelhető, hogy a folyamat előrehaladtával a görbén törés található. Ez annak tulajdonítható, hogy hosszú hőkezelésekkor a szigetek száma a felületen csökken és így a szigetek körüli diffúziós terek már nem fednek át. Ebben az esetben az idividuálisan fogyasztó szigetek rendszerével állunk

szemben és az más kinetikai összefüggéssel írható le [8].

Az első szakaszra illesztett egyenesek meredeksége az (1.30) képletből kifolyólag a $\delta D_M/\lambda^2$ hányados adja meg, ahol $\delta = \omega n_o = 0,5 \text{ nm}$. Tehát, ha ismernénk a Pd adatomok felületi diffúziós úthosszának hőmérséklet-függését az Al_2O_3 hordozón, akkor a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatót is megadhatnánk. Például abban az esetben van erre lehetőség, ha az effektív rétegvastagsággal együtt a szigetes réteg határának elmozdulását is figyeljük. Sajnos az AES-es vizsgálatoknál erre nincs mód, de egy későbbi PEM-os kísérlettel meghatározzuk a felületi diffúziós úthossz hőmérséklet-függését [16]. Ezeket a párolgási és a [16]-ban ismertetett adatokat felhasználva meghatároztuk a felületi diffúziós együtthatót, amiről az eredmények tárgyalásában számolok be.

T/K	$d(H(t)/H(0))/dt /s^{-1}$	$I_o /m^{-2}s^{-1}$
1083	2.82×10^{-4}	1.53×10^{17}
1073	2.04×10^{-4}	1.10×10^{17}
1063	1.47×10^{-4}	7.97×10^{16}
1053	7.92×10^{-5}	4.28×10^{16}

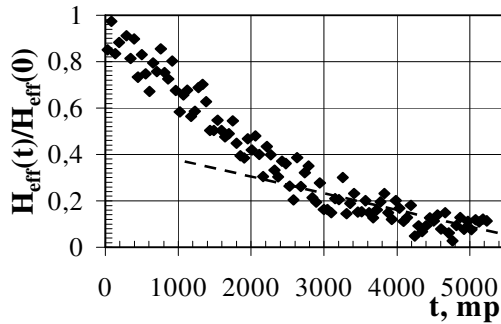
3.1. táblázat. A Pd párolgási fluxus értékei Al_2O_3 hordozón

A szigetek felületéről történő párolgás elhanyagolható, mivel a mikroszkópos képekből meghatározott felületi fedettség jóval kisebb egynél ($\xi \approx 0,14$). Figyelembe véve a (1.29) képletet a 3.3. ábrán feltüntetett illesztett egyenesek meredekségéből meghatározható a Pd atomok párolgási fluxusa. Ha a kezdeti effektív rétegvastagságot $8,2 \text{ nm}$ -nek és a Pd atomi térfogatát $1,48 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ -nek vesszük, akkor a Pd atomok párolgási fluxusára Al_2O_3 ($10\bar{1}2$) felületén a 3.1. táblázatban foglalt értékeket kapjuk.

Arrhenius típusú összefüggést feltételezve a párolgási fluxus hőmérséklet-függését a következőképpen adhatjuk meg:

$$I_o = (1,5_{-1,492}^{+277}) \times 10^{36} \exp\left\{\frac{-(393 \pm 46) \text{ kJ/mol}}{RT}\right\} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (3.2)$$

Ahogy már említettem, a 3.4. ábrán látható kinetikák második szakasza



3.4. ábra. Az effektív rétegvastagság változása az idővel 1083K-en.

felhasználható a felületi anyagtranszport diffúziós együttható becslésére. A 3.4. ábrán az 1083K -en mért kinetika van feltüntetve. A szaggatott vonal a töréspont utáni mérési pontokra illesztett egyenes. Meredeksége $8,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ami valójában a relatív effektív rétegvastagság idő szerinti deriváltja. A Kaganovskii–Beke-elméletből tudjuk, hogy a nem átlapoló diffúziós terek és felületi diffúziós kontroll esetén [8]

$$\frac{d(H_{eff}(t)/H_{eff}(0))}{dt} = \frac{2\pi n_o \omega N_{st} D_M}{H_{eff}(0) \ln(\lambda_s / \bar{r} \sin \theta)}. \quad (3.3)$$

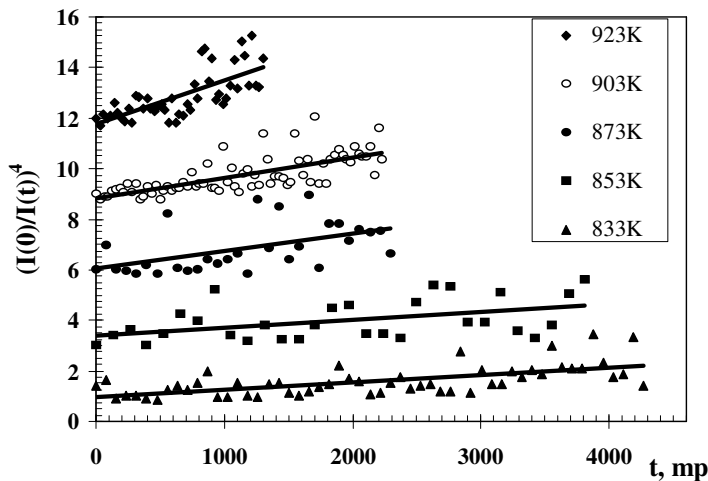
Tehát, ha az $\bar{r} = 174 \text{ nm}$, $H_{eff}(0) = 8,2 \text{ nm}$, $N_{st} = 8,7 \times 10^{11} \text{ m}^{-2}$ (a [16]-ban ismertetett becslés alapján meghatározott töréspont utáni sziget sűrűség), $\lambda_s = 0,54 \mu\text{m}$ és a $n_o \omega = a/2$ ($a = 0,3879 \text{ nm}$) [17] értékeket behelyettesítjük a (3.3) egyenletbe, akkor 1083K hőmérsékleten a felületi anyag transzport diffúziós együttható:

$$D_M = 8,1 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (3.4)$$

3.2. Pd szigetes réteg Ostwald-érése Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén

A Pd szigetek Ostwald-érésének vizsgálatát zafír felületén AES berendezésen végeztem. Mivel ehhez hasonló mérésekkel nem találkoztam a szakirodalomban, ez a mérési sorozat úttörő vállalkozásnak számított a maga nemében, de számunkra gyors és szép eredményeket hozott.

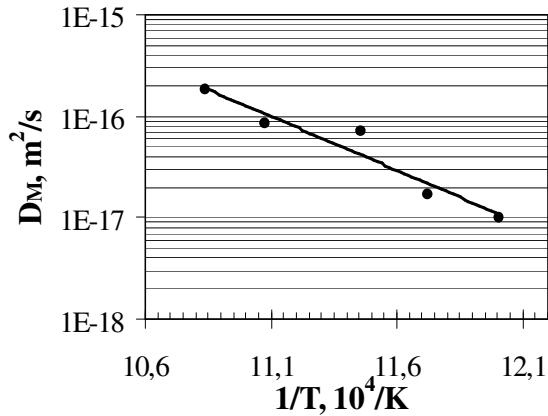
A Pd szigetek kezdeti átlagos sugarát az AEM-es képekből határoztam meg. Mivel a szigetek méretének direkt meghatározása a képekből nem volt lehetséges, a kezdeti átlagos sugarat a szigetek felületi sűrűségének ($N_{so}=5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és a réteg kezdeti effektív vastagságának felhasználásával ($0,5 \text{ nm}$) az (1.4a) képlet segítségével határoztam meg (a részleteket tekintve lásd a 3.4. pontot is). Mégpedig úgy, hogy először feltételezve, hogy $\varphi(\theta)=1$ ($\theta=90^\circ$ vi. a szigetek félgömb alakúak), a szigetek átlagos sugarára $\bar{r}=7,8 \text{ nm}$ -t kaptunk. Ezek után felhasználva az AEM-es képekből meghatározott átlagos szigetmagasságot ($h \approx 0,5 \text{ nm}$), és feltételezve, hogy a szigetek gömbsüveg alakúak, újraszámoltam az illeszkedési szöveget, ami $\theta=46,5^\circ$ -nak adódott. Ezután újraszámolva az átlagos sugarat és többszörösen megismételve az iterációt az $\bar{r}=15,6 \text{ nm}$ és $\theta=46^\circ$ értékeket kaptam. Ez jelentősen eltér az előző kísérletben megállapított értéktől és a [42] hivatkozásban említett 75° -os értéktől is. Az eltérés magyarázható azzal is, hogy



3.5. ábra. $(I(0)/I(t))^4$ változása az idővel az ábrán jelzett hőmérsékleteken

ebben a kísérletünkben a szigetek mérete nagyon kicsi volt. Ugyanis azt figyelték meg [43], hogy nagyon kis (néhány nanométer átmérőjű) szigetek esetében az illeszkedési szög más. Ez azt is jelzi, hogy egy bizonyos méret alatt az (1.4b) összefüggés nem teljesül (vagy csak méretfüggő θ -val lehet igaz).

A hőkezelések 833, 853, 873, 903 és 923K-en történtek. A 3.5. ábrán a Pd Auger-csúcs fordított normalizált intenzitásának negyedik hatványa van feltüntetve az idő függvényében. Itt az időfüggés kezdeti szakaszát ábrázoltam. Az egyes hőmérsékletek kinetikái egymáshoz képest függőlegesen el vannak tolva a nullponti torlódás kiküszöbölése miatt. A 3.5. ábrán jól látható, hogy a kísérleti pontok jól illeszthetők egyenessel, ami azt igazolja, hogy nagy valószínűséggel az Ostwald-érés folyamatát az elmélet összefüggései szerint a felületi diffúzió kontrollálja.



3.6. ábra. A Pd felületi anyagtranszport diffúziós együttható hőmérsékletfüggése Al_2O_3 hordozón.

A felületi anyagtranszport diffúziós együttható meghatározása érdekében az (1.25) egyenletet át kell alakítani, mivel az tartalmazza az átlagos szigetsugár-változásának időfüggését, de ennél a mérésnél azt nem tudjuk meghatározni. Ehhez írjuk fel az Auger-intenzitás és a felületi fedettség összefüggését, amely figyelembe véve az előző pontokban leírt feltételeket és, hogy

$\xi(t) = \pi N_s \bar{r}^2 \sin \theta$, a következő képen írható fel:

$$\frac{I(t)}{I(0)} = \frac{\xi(t)}{\xi(0)} = \frac{N_s(t) \bar{r}^2(t)}{N_s(0) \bar{r}^2(0)}. \quad (3.5)$$

Az Ostwald-érés közben a szigetek száma a felületen csökkenhet a kis szigetek eltűnése miatt. Ezért a (3.5) egyenletben N_s nem tekinthető állandónak. Mivel az Ostwald-érés közben a felületen lévő anyagmennyiség állandó, ezért felírhatjuk, hogy [10]

$$N_s(t)/N_s(0) = \bar{r}^3(0)/\bar{r}^3(t). \quad (3.6)$$

Ha behelyettesítjük a (3.6)-ot a (3.5) képletbe, akkor azt kapjuk, hogy a relatív Auger intenzitás fordítottan arányos a normalizált átlagos szigetmérettel. Ezt felhasználva az (1.25) egyenlet a következő alakú lesz:

$$D_M = \frac{45 \ln \ell \varphi(\theta) kT}{8 \omega^2 \gamma n_o} \frac{d[I(\mathbf{0})/I(t)]^4}{dt} R^4(\mathbf{0}). \quad (3.7)$$

A (3.7) képletbe helyettesítve az $\ell=2,5$, $\gamma=1,95 \text{ Jm}^{-2}$ [52] és $n_o \omega^2 = a^4/8$ (ahol $a=0,3879 \text{ nm}$) [17] állandókat és a méréseknél meghatározott mennyiségeket a Pd felületi anyagtranszport diffúziós együtthatója adott hőmérsékleten meghatározható. Így az Arrhenius típusú felületi anyagtranszport diffúziós együttható hőmérséklet-függése (3.6 ábra) a következőképpen adható meg:

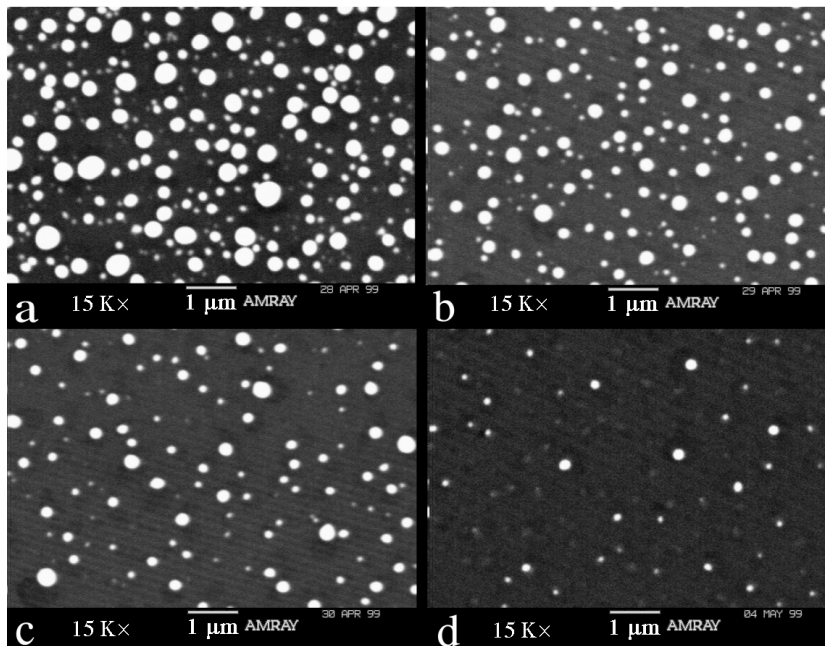
$$D_M = \left(6_{-5,93}^{+486}\right) \times 10^{-5} \exp\left\{-\left(203 \pm 30\right) \text{kJmol}^{-1} / RT\right\} \text{m}^2 \text{s}^{-1}, \quad (3.8)$$

ahol a hibák a legkisebb négyzetek módszerével való illesztés hibái.

3.3. Pd párolgásának vizsgálata Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén PEM-mel

Az eddigi eredmények tudatában egy újabb mérési sorozatba kezdünk, amelyben az első két kísérlethez hasonlóan Pd felületi diffúzióját vizsgáltuk Al_2O_3 ($10\bar{1}\bar{2}$) felületén. A párolgásnak tulajdonított morfológiai változásokat és határeltolódást tanulmányoztuk.

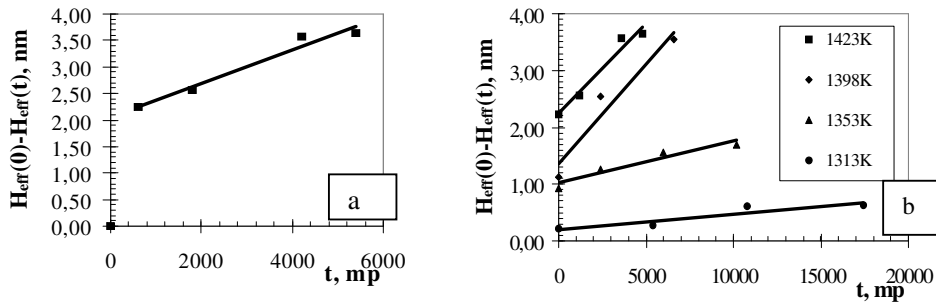
A folytonos Pd réteg szigetesítése után a mintákat PEM-al tanulmányoztuk. A 3.7. ábrán a Pd szigetes réteg morfológiai változásait követjük az 1423K hőmérsékletű hőkezelés közben. A kezdeti átlagos sziget sugár $75\text{-}115\text{ nm}$, a szigetek sűrűsége pedig $2,27 \times 10^{12}\text{ m}^{-2}$ és $4,43 \times 10^{12}\text{ m}^{-2}$ között volt. A különböző hőmérsékleteken és hőkezelési időknél készített képekből meghatároztam a szigetek átlagos sugarát és



3.7. ábra. 1423K -en hőkezelt mintáról készült PEM-os képek (a hőkezelés a) kezdetén, b) a 10. percében, c) a 30. percében és d) a 70. percében.

sűrűségét is. Az illeszkedési szöget $\varphi(\theta)=68^\circ$ -nak vettük a [16] hivatkozásnak megfelelően. Az (1.4a) képlet segítségével a különböző hőmérsékleteken hőkezelt mintákon meghatároztuk a Pd effektív rétegvastagság változását az idővel. A $H_{eff}(0)-H_{eff}(t)$ változása az idővel 1423K -en a 3.8.a ábrán van feltüntetve. Jól látható, hogy a kísérleti pontok az első pont kivételével a felületi diffúziós

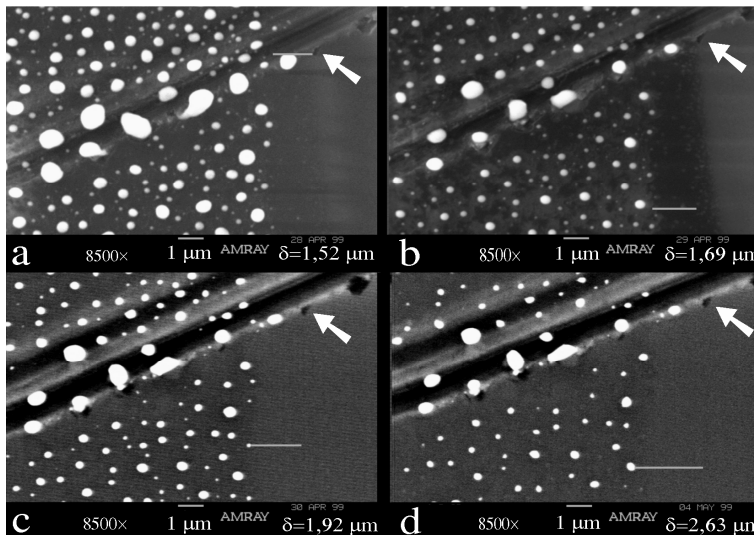
kontrollnak megfelelően jól illeszthetők egyenessel. Az első pont eltolódása magyarázható például, a szigetek kezdeti nem egyensúlyi alakja miatt fellépő alakváltozással. Ezért az első mérési pontot az illesztésnél lehangytuk és ugyanezt tettük a többi mérés esetében is. Így a 3.8.b ábrán feltüntetett kinetikákat kaptuk a



3.8. ábra. Az effektív rétegvastagság változása az idővel

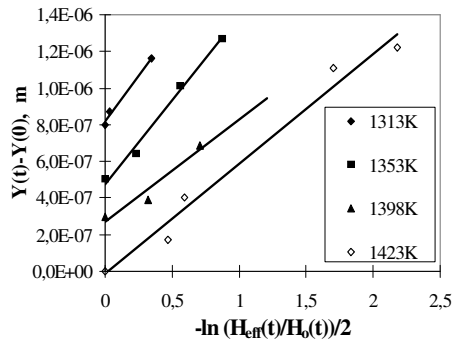
különböző hőmérsékleteken. Itt is az egyenesek egymáshoz képest függőlegesen elvannak tolva.

A 3.9. ábrán az 1423 K-en hőkezelt minta határának elmozdulását követhetjük



3.9. ábra. Határeltolódás az 1423 K-es hőkezelés közben (a megfelelő hőkezelési időket lásd a 3.7. ábra magyarázatában)

figyelemmel. A fehér nyíl a marker helyzetét mutatja. A marker és a határ közötti távolság az egyes képek jobb alsó sarkában van feltüntetve. A párolgás által létrejött $1,11 \mu\text{m}$ határeltolódás detektálása $8500\times$ nagyításnál végeztük.



3.10. ábra. Pd réteg határeltolódása és a $-\ln(H_{\text{eff}}(t)/H_{\text{eff}}(0))/2$ közti összefüggés

A 3.10. ábrán a szigetes réteg határeltolódása és a $-\ln(H_{\text{eff}}(t)/H_{\text{eff}}(0))/2$ közötti összefüggést a különböző hőmérsékletű hőkezelések alatt grafikusán ábrázoltam. A kinetikák nullpontjai az Y-tengely mentén egymáshoz képest el vannak tolvá. Ezeknek az illesztett egyeneseknek a meredeksége nem más, mint a felületi diffúziós úthossz értékei a különböző hőmérsékleteken.

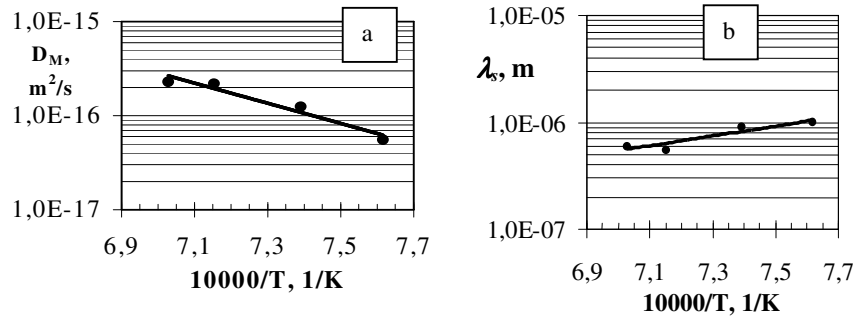
Arrhenius típusú hőmérséklet-függést feltételezve a λ_s a 3.11.b ábrán van feltüntetve, és így a Pd felületi diffúziós úthossza zafír

hordozón a következő képen adható meg:

$$\lambda_s = (3,6_{-3,19}^{+27}) \times 10^{-10} \exp\left\{\frac{(87 \pm 25) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} \text{m}. \quad (3.9)$$

Ezen túl a (1.30) képlet felhasználásával a vizsgált hőmérsékleteken a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatókat is meghatároztuk, és az együttható hőmérséklet-függését a következő exponenciális egyenlettel adható meg (3.11.a ábra):

$$D_M = (7,9_{-7,46}^{+132}) \times 10^{-9} \exp\left\{\frac{-(204 \pm 33) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} \text{m}^2 \text{s}^{-1}. \quad (3.10)$$

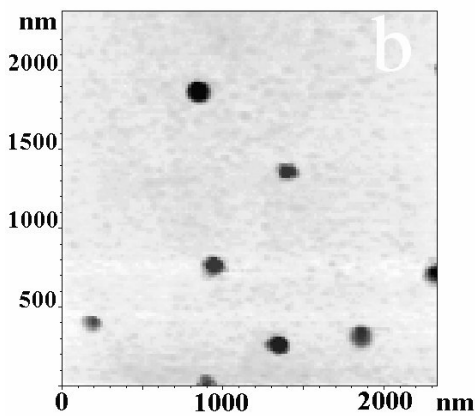
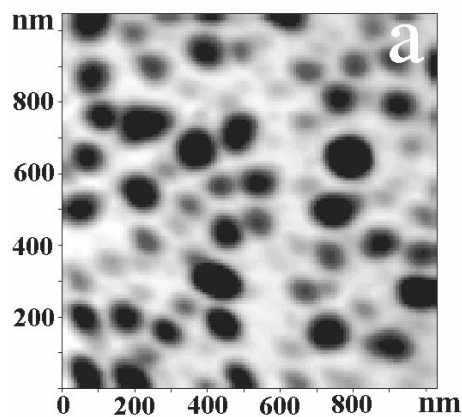


3.11. ábra. A felületi anyagtranszport diffúziós együttható a) és diffúziós úthossz b) hőmérséklet-függése

3.4. Pd szigetes réteg Ostwald-érése MgO (100) felületén

A 3.2. részben ismertetett kísérlet folytatásaként hordozót váltottunk és Pd szigetek Ostwald-érését tanulmányoztuk MgO (100) felületén Auger-elektron-spektroszkópiával.

Először az AEM-os képből meghatároztuk a kezdeti szigetsűrűséget, az átlagos szigetsugarat és az illeszkedési szöget. A 3.12. ábrán látható a szigetes réteg a) a párologtatás után és b) az Ostwald-érés után (felhívom a figyelmet, hogy a képek

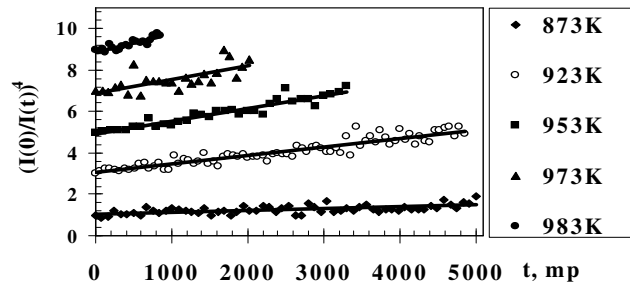


különböző nagyítással készültek). A szigetek méretének az AEM-os képről való direkt meghatározására nem volt mód a tú méretének véges volta miatt. Ezért a következő - az előző részben ismertetett - iterációs számítás használtuk. A 3.12.a ábrán feltüntetett képből meghatároztuk a szigetek sűrűségét ($N_{so}=7,3 \times 10^{13} m^{-2}$). Figyelembe véve, hogy a kezdeti effektív rétegvastagság $0,5 nm$ volt, a $\varphi(90^\circ)=1$ értéket használva az (1.4a) képletben meghatároztuk az $\langle r^3 \rangle$ és abból az átlagos sugarat ($\bar{r}=17,4 nm$). Felhasználva ugyancsak az AEM-os képből meghatározott átlagos magasságot ($h=11 nm$), és feltételezve, hogy a szigetek gömbsüveg

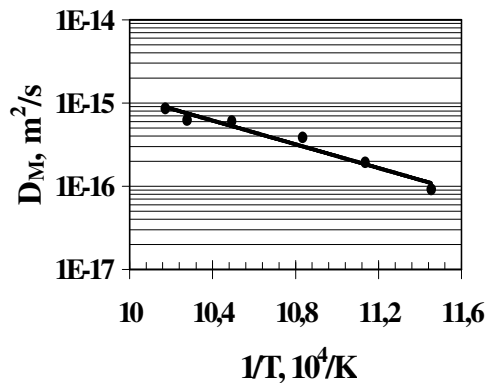
3.12. ábra. A szigetes Pd rétegről készült AEM-os képek (a) párologtatás és b) Ostwald-érés után

alakúak, meghatároztuk az illeszkedési szöget ($\theta=75^\circ$). Ezek után újra

számoltuk az átlagos sugarat az új illeszkedési szöggel, majd az átlagos magasság felhasználásával újra meghatároztuk az illeszkedési szöget. Ezt néhányszor ismételve a következő eredményre jutottunk: a szigetek átlagos sugara $\bar{r} = 20 \text{ nm}$ és az illeszkedési szög $\theta = 75^\circ$. Az AEM-os képről meghatározott látszólagos átlagos sugár értéke (39 nm) arra adott lehetőséget, hogy meghatározzuk a AEM tű sugarát. A tű sugara 19 nm volt.



3.13. ábra. $[I(0)/I(t)]^4$ időfüggése az ábrán feltüntetett hőmérsékleteken



3.14. ábra. A Pd felületi anyagtranszport diffúziós együtthatójának hőmérsékletfüggése

A 3.12.b ábrán a szigetek sűrűsége $N_{so} = 7,3 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ és az átlagos sugárra $\bar{r} = 76 \text{ nm}$ értéket kaptam. Összehasonlítva az Ostwald-érés előtti és utáni képekből meghatározott effektív rétegvastagságokat megállapíthatjuk, hogy a Pd szigetes réteg párolgása és térfogati diffúziója a hordozóba elhanyagolható, mivel 973 K 1 óra hőkezelés után a felületen csak kb. 8%-os anyagvesztés jelentkezett.

A 2.7. ábrán a mérési ciklus egyes fázisai között készített Auger-spektrumok láthatók: a) tiszta hordozó, b) Pd párolgotatása után, c) Ostwald-érés után és d) a Pd teljes elpárolgotatása (tisztítása) után.

A 3.13. ábrán az $[I(0)/I(t)]^4$ van ábrázolva az idő függvényében 873, 923, 953, 973 és 983K-en. A

mérési pontokra elég jól illeszthetők egyenesek, amiből arra következtethetünk,

hogy a folyamatot felületi diffúzió kontrollálja, mivel felületi reakció kontroll esetében más időfüggés várható. Az 3.13. ábrán feltüntetett egyenesek meredekségéből, $\ell=2,5$ [17], $\gamma=1,95 \text{ Jm}^{-2}$ [52] és $n_o\omega^2=a^4/8$ (ahol $a=0,3879 \text{ nm}$) értékek felhasználásával a (3.7) képlettel meghatároztuk a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatókat. A felületi anyagtranszport diffúziós együtthatók hőmérséklet-függése a 3.14. ábrán van feltüntetve, és a következő Arrhenius típusú összefüggéssel adható meg:

$$D_M = (1,6_{-1,34}^{+8,2}) \times 10^{-8} \exp\left\{\frac{-(136 \pm 15) \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right\} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (3.11)$$

3.5. Az eredmények tárgyalása

A Pd atomok diffúziós viselkedése az Al_2O_3 és MgO hordozókon nukleáció, rétegnövekedés és más folyamatok közben nem mutat reaktív tulajdonságokat a hordozókkal [15]. Ezért már a kísérletek előtt feltételeztük, hogy a fém párolgását és az Ostwald-érést a hordozón a felületi diffúzió kontrolálja. Ezt a különböző körülmények között végzett kísérleteinkben minden esetben teljesülni láttuk (például nem láttunk reakcióréteg képződést PEM képeinken, valamint a kinetika görbék megfeleltek a diffúziós kontrol esetében feltételezett összefüggéseknek). A hordozó felületén, vagy a szigetek és a hordozó közti átmenetnél lejátszódó reakciók megnehezítik a folyamatok leírását a reakcióréteg növekedésének figyelembevételé miatt [20].

A morfológiai leírás szempontjából - többek között - fontos a szigetek alakjának meghatározása. Az elméletek többségében gömbsüveg alakot tételeznek fel. A PEM és AEM képeinken is látható, hogy közelítéssel a szigetek alakja tényleg hasonlít a gömbsüveghez, de az is megfigyelhető, hogy vannak olyan szigetek, amelyek eléggé eltérnek a gömbszimmetrikus alaktól. A kisebb szigetek sok esetben szögletesek, de néha ez a nagyobbaknál is fellelhető. A szigetek alakja nagymértékben függ a hordozó hőmérsékletétől (a párologtatás közben), a hordozó felületének szerkezetétől, a párologtatási sebességtől és a vákuumkörülményektől. A szigetek alakjának változásai az egyensúlyi alak felé tendálnak. Becsléseink alapján azt mondhatjuk, hogy a modellek által feltételezett gömbsüveg közelítés a kísérleteink eredményeinek hibáját nagymértékben nem emelte (pl. az (1.31) képletből a $\varphi(\theta)$ kiesik).

A gömbsüveg alakú szigeteket illeszkedési szögükkel és a magasságuk és átmérőjük hányadosával is lehet jellemezni. A Pd szigetek esetében Al_2O_3 hordozón a szigetek méretétől függő magasság/szélesség arány $\sim 0,35$ (a kisebb klasszterekre) és $\sim 0,15$ (a nagyobbakra) között van [53]. A kísérleteinkben is megfigyelhető volt ennek az aránynak a teljesülése. Így az első kísérletünkben, ahol Pd párolgását vizsgáltuk Al_2O_3 hordozóról a szigetek átlagos átmérője 348 nm volt magasságuk pedig $\sim 60 \text{ nm}$. Ezek a méretek a nagy szigetek tartományában vannak és így a magasság/szélesség arányára $\sim 0,17$ kaptunk. A Pd szigetek Ostwald-éreses vizsgálatához készített minták esetében – amikor a részecskeméret a legkisebb volt - ez az arány $\sim 0,03$, ami nagyon kis érték és nem egyezik [53]-al sem. Ez valószínűleg összefügg azzal, amit az illeszkedési szög méretfüggésével kapcsolatban a 2.2. és 3.2. fejezetben említettünk.

A 3.1 részben meghatároztuk a Pd párolgási fluxusát Al_2O_3 hordozón, abban az esetben amikor a szigetek által lefedett felület kicsi. Az (1.29) és (1.30) képleteknek megfelelően $I_{eo} = n_o D_M / \lambda_s^2$ tehát,

$$\frac{n_o D_M}{\lambda_s^2} = \left(1,5_{-1,492}^{+277}\right) \times 10^{36} \exp\left\{\frac{-(393 \pm 46)kJmol^{-1}}{RT}\right\} m^{-2}s^{-1}. \quad (3.12)$$

A (3.12)-ből a D_M ismeretében és $n_o=2/a^2$ -nak véve (ahol $a=0,3879 nm$) a felületi diffúziós úthossz hőmérséklet-függése a következőképpen adható meg:

$$\lambda_s = \left(2_{-1,98}^{+241}\right) \times 10^{-11} \exp\left\{\left[(95 \pm 13)kJmol^{-1}\right]/RT\right\} m. \quad (3.13)$$

Itt felhasználva a párolgás és az Ostwald-érés folyamatát meghatároztunk egy olyan felületi diffúziós paramétert, ami a Kaganovskii–Beke-elméletben mindkét folyamatnál szerepet játszik és a diffúziós együtthatóval együtt meghatározza az adatok tartózkodási idejét a felületen. Az eredmények látszólag megfelelnek a vártaknak, de helyességüket csak e mérésektől független kísérletekkel lehet ellenőrizni. Erre került sor a 3.3 részben ismertetett kísérletben. Az eredmények összehasonlítására e rész végén kerül sor.

Hasonlítsuk össze a 3.1. részben a nem átlapoló diffúziós terek esetében becsült felületi anyagtranszport együttható ($D_M = 8,1 \times 10^{-16} m^2 s^{-1}$) értékét az Ostwald-éresből meghatározott diffúziós együtthatókkal. Ehhez meghatároztuk a (3.8) összefüggés $1083K$ -re extrapolált értékét ($D_M=9,7 \times 10^{-15} m^2 s^{-1}$). Látható, hogy a két érték mindössze egy nagyságrenddel különbözik, amely az Arrhenius paraméterek hibáit, illetve az első adat közelítő jellegét figyelembe véve elfogadható.

A [16] cikkünkben a felületi diffúziós úthossz ismeretének hiányában azt hőmérséklet függetlennek tekintve, megpróbáltuk megbecsülni λ_s értékét. Ezt részletesen itt nem fogom ismertetni, de a [16] cikkünkben meg lehet találni. Ott különböző feltételek teljesülése mellett $1083 K$ -en $\lambda_s=0,54 \mu m$ -t kaptunk. De most a (3.13) ismeretében pontosabban megbecsülhetjük a felületi diffúziós úthosszt, amely $1083 K$ -en $0,76 \mu m$. Attól függetlenül, hogy a [16] hivatkozásban elvégzett becslés eléggé pontatlan volt, az értékek ugyanabban a nagyságrendben vannak.

Felhasználva a (3.13)-ból kapott felületi diffúziós úthosszt az (1.27) összefüggés felhasználásával az árnyékolási távolságra 2,5 körüli értéket kaphatunk. Így most már kijelenthetjük, hogy az általunk az Ostwald-érés kiértékelésében használt $\ell=2,5$ nem volt rossz becslés.

Hogy ellenőrizzük annak a lehetőségét, hogy a Brown mozgás [54-56] következtében létrejövő koaleszcencia [57] megzavarhatja-e a Pd felületi diffúziós Ostwald-éresi folyamatát Al_2O_3 hordozón, a következő számításokat végeztük el [10, 58].

[10]-ben a klaszterek Brown mozgását a $D_c \approx (1/2\pi)D(a/R)^n$ diffúziós együtthatóval írták le, ahol D az atomi diffúziós együttható, n a vándorlás mechanizmusától függő állandó. Például, abban az esetben, amikor a mozgás felületi diffúzió kontrolált $D \equiv D_M$ és $n=4$. A klaszterek Brown mozgásával magyarázható éresi folyamat analitikai megoldása nagyon bonyolult, de a szigetek

átlagos sugarának megduplázódásának idejét viszonylag egyszerű képlettel adhatjuk meg:

$$\tau_d \cong C \frac{(\bar{r}(\mathbf{0}))^6}{\xi D_M a^4}, \quad (3.14)$$

ahol $C \approx 1$.

A másik oldalról az (1.25) képletből meghatározható, hogy mennyi időre van szükség az Ostwald-érés alatt a szigetek méretének megduplázódásához (3.15).

$$\tau_s = 675 \frac{\ln \ell \varphi(\theta) kT}{8 D_M \omega^2 \gamma n_o} (\bar{r}(\mathbf{0}))^4. \quad (3.15)$$

Tehát ha a τ_s/τ_d sokkal kisebb egynél a Brown mozgás miatt fellépő koaleszcencia az Ostwald-éréshez képest elhanyagolható változásokat hozhat. Újra felhasználva az $n_o \omega^2 = a^4/8$ összefüggést, és azt, hogy $C \approx 1$,

$$\frac{\tau_s}{\tau_d} = 675 \frac{\ln \ell \varphi(\theta) kT \xi}{(\bar{r}(\mathbf{0}))^2 \gamma}. \quad (3.16)$$

Behelyettesítve a felületi anyagtranszport diffúziós együttható kiszámításánál használt számbeli értékeket 1000 K -en és $\xi \cong \pi N_{so} \bar{r}^2 = 0,38$, a következő értéket kapjuk

$$\frac{\tau_s}{\tau_d} = 0,001. \quad (3.17)$$

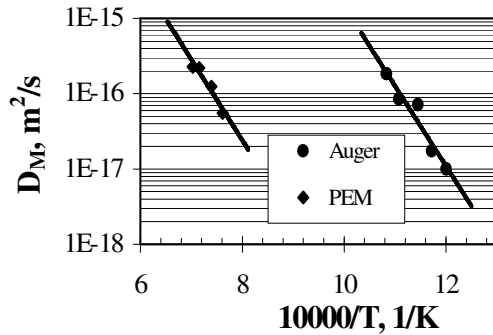
Következtetesképpen, a mi esetünkben a koaleszcencia jelensége elhanyagolható, és így valódi felületi Ostwald-érést figyelhettünk meg.

A 3.4. részben a Pd Ostwald-érését vizsgáltuk MgO hordozón. Becsüljük meg - ahogyan azt az előzőekben tettük - a dinamikus koaleszcencia jelentőségét. A Pd/MgO rendszernél a (3.16) képletből meghatározott hányados $T=1000 \text{ K}$ és $\xi=0,1$ -nél a következő:

$$\frac{\tau_s}{\tau_d} = 0,0005. \quad (3.18)$$

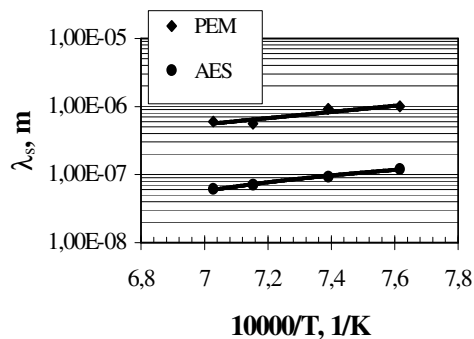
Tehát ebben az esetben is állíthatjuk, hogy a szigetek Brown mozgásának tulajdonított dinamikus koaleszcencia jelentősége a méréseink alatt nem volt jelentős.

Végül hasonlítsuk össze a 3.1. és 3.2. részek AES-ás kísérleteiből meghatározott diffúziós paramétereket a 3.3. rész PEM-os kísérletek eredményeivel. A felületi diffúziós anyagtranszport együtthatók hőmérséklet-függései a 3.15. ábrán, a diffúziós úthosszak hőmérséklet-függései pedig a 3.16. ábrán vannak feltüntetve. A diffúziós együtthatók aktiválási energiái hibahatáron belül megegyeznek, de a preexponenciális faktorok négy nagyságrenddel különböznek (lásd még a (3.8) és (3.10) összefüggéseket). Bár a preexponenciális faktor szokásos hibáihoz képest az



3.15. ábra. A Pd felületi diffúziós anyagtranszport együtthatójának hőmérsékletfüggése Al₂O₃-on

eltérés nem túl nagy, mégis értelmezendő. Az eltérés magyarázható akár a különböző vákuum körülményekkel ($p \approx 1,5 \times 10^{-6}$ mbar, valamint $p \approx 1 \times 10^{-9}$ mbar), akár a D_M kiszámításánál használt állandók meghatározásának pontatlanságából (például $\bar{r}(0)$, $\varphi(\theta)$ és δ fakadó hibával. A 3.16. ábrán feltüntetett felületi diffúziós úthosszak hőmérséklet-függése hibahatáron belül megegyeznek (lásd még a (3.13) és (3.9) összefüggéseket).



3.16. ábra. A Pd felületi diffúziós úthosszának hőmérsékletfüggése Al₂O₃-on

4. Összefoglalás

Doktori dolgozatomban Pd szigetes réteg morfológiai változásait tanulmányoztam Al_2O_3 és MgO hordozókon. A morfológiai változásokat hőkezelések közben fellépő párolgás vagy felületi Ostwald-érés okozta. A Pd beoldódása a hordozóba a vizsgált hőmérsékleteken elhanyagolható volt. A morfológiai változások vizsgálatához Auger-elektron-spektroszkópiát és pásztázó elektronmikroszkópiát használtam. A $0,5 \text{ nm}$ vastagságú szigetes rétegek tanulmányozásánál (a kezdeti morfológia meghatározására) AEM-ot alkalmaztunk. Kísérleteink során megállapítottuk, hogy a párolgási illetve Ostwald-éresi folyamatokat a felületi diffúzió kontrolálja. A Kaganovskii-Beke és a Chakraverty (Ostwald-érés) elméletek lehetőséget adtak a felületi diffúziós paraméterek meghatározására.

Megállapítottuk, hogy

- $1053\text{-}1083\text{K}$ hőmérséklet-intervallumban 10^8 mbar nyomáson a 8 nm effektív rétegvastagsággal rendelkező szigetes réteg fogyása a Pd zafír felületről való párolgásával magyarázható. Az Auger-elektron-spektroszkópiai kísérletből meghatároztuk a párolgási fluxus (I_{eo}) hőmérséklet-függését, amely a következőképpen adható meg:

$$I_{eo} = (1,5^{+277}_{-1,492}) \times 10^{36} \exp\left\{\frac{-(393 \pm 46) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}. \quad (4.1)$$

- a Pd/zafír rendszerben Ostwald-érés közben az Auger intenzitás negyedik hatványa az idővel lineárisan változik. Felhasználva az Ostwald-érés elméletét megadtuk azt az összefüggést, amely a kezdeti átlagos szigetméret ismerete esetén az Auger-intenzitás változásának követéséből lehetőséget ad a felületi anyagtranszport diffúziós együttható meghatározására.
- $833\text{-}933\text{K}$ hőmérséklet intervallumban a $0,5 \text{ nm}$ vastag Pd szigetes réteg Ostwald-érése figyelhető meg Al_2O_3 hordozón $6 \times 10^9 \text{ mbar}$ nyomáson. A párolgás elhanyagolható. A kezdeti morfológiát AEM-mal tanulmányoztuk. Ostwald-érés közben az Auger intenzitás változásának megfigyelésével meghatároztam a felületi anyagtranszport diffúziós együtthatót;

$$D_M = (6^{+486}_{-5,93}) \times 10^{-5} \exp\left\{\frac{-(203 \pm 30) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}. \quad (4.2)$$

- a szigetek Brown mozgása következtében fellépő dinamikus koaleszcencia a Pd Ostwald-érése közben zafír hordozón becslésünk szerint kb. 1000-szer lassúbb, mint a felületi Ostwald-érés mechanizmusa. Tehát az Auger intenzitás változásában a vizsgált hőmérsékleteken nagy szerepet nem játszott.
- felhasználva a (4.1) és (4.2) eredményeket meghatározhatjuk a Pd felületi diffúziós úthosszának hőmérséklet-függését zafír felületen:

$$\lambda_s = \left(2_{-7,46}^{+241}\right) \times 10^{-11} \exp\left\{\frac{(95 \pm 13) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} m. \quad (4.3)$$

- a 25 nm vastag Pd szigetes réteg effektív rétegvastagságának fogyását és a határeltolódást 1313-1423K hőmérséklet-intervallumban és $1,5 \times 10^{-6}$ mbar nyomáson a párolgás okozza. A szigetes réteget pásztázó elektronmikroszkópiával vizsgáltam. Felhasználva a Kaganovskii–Beke-elméletet meghatároztam a Pd atomok felületi anyagtranszport diffúziós együtthatójának és felületi diffúziós úthosszának hőmérséklet-függését zafíron;

$$D_M = \left(7,9_{-7,46}^{+132}\right) \times 10^{-9} \exp\left\{\frac{-(204 \pm 33) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} m^2 s^{-1}, \quad (4.4)$$

$$\lambda_s = \left(3,6_{-3,19}^{+27}\right) \times 10^{-10} \exp\left\{\frac{(87 \pm 25) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} m. \quad (4.5)$$

- a független és különböző körülmények között elvégzett kísérletek eredményei {(4.2) és (4.4), továbbá (4.3) és (4.5)} az aktiválási energiák szempontjából a kísérleti hibákon belül megegyeznek. A felületi anyagtranszport diffúziós együtthatók preexponenciális faktorában a különböző kísérleteknél jelentős eltérés jelentkezett. Ennek oka kereshető a két kísérlet vákuum feltételeinek ($p \approx 1,5 \times 10^{-6}$ mbar, valamint $p \approx 1 \times 10^{-9}$ mbar) különbségében és/vagy akár a felhasznált összefüggésekben lévő állandók (például $\bar{r}(0)$, $\varphi(\theta)$ és δ) meghatározásának bizonytalanságában.
- 0,5 nm vastag Pd szigetes réteg morfológiai változásait 873-983K hőmérséklet-intervallumban 6×10^{-9} mbar-on a felületi Ostwald-érés okozza. Az Ostwald-érés kinetikájának tanulmányozásával (Auger-elektron-spektroszkópiával) meghatároztuk a Pd anyagtranszport diffúziós együtthatójának hőmérséklet-függését MgO hordozón, amely a következőképpen írható fel:

$$D_M = (1,6^{+8,2}_{-1,34}) \times 10^{-8} \exp\left\{\frac{-(136 \pm 15) \text{kJmol}^{-1}}{RT}\right\} m^2 s^{-1}. \quad (4.6)$$

- az előzőekhez hasonlóan a dinamikus koaleszcencia súlya a morfológiai változásokban ebben az esetben is elhanyagolható volt.

5. Summary

Determination of diffusion parameters of Pd on Al₂O₃ and MgO substrates

Investigation of metal-ceramic interfaces is a very active area of materials science. This is related to the recent applications of metal/ceramic systems, for example, in semiconductor technology and vehicle industry (exhausters' catalyzer) [15].

Very thin metal films on ceramic substrates are usually discontinuous, because of the large difference in surface energies. Thicker (>8nm) films can be beaded by heat treatments at considerably lower temperatures than the melting point of the metal. The equilibrium shape of large islands of a discontinuous film can be approximate by a spherical cap. The shape of the small ($d < 3\text{nm}$) particles can be different from the equilibrium shape, but considering them as spherical caps seems to be a good approximation.

At moderate temperatures, when there is no significant evaporation and/or dissolution into the substrate, and if the surface diffusion fields around the isolated particles are overlapping, the surface Ostwald ripening process can be observed. During this process the size of large particles increases in expense of small ones while the mass of the discontinuous film is constant. At higher temperatures, the observed diminution of beaded films can be attributed to evaporation and/or dissolution into the substrate. These morphological changes can be theoretically treated by the model developed by Kaganovskii and Beke.

In both cases mentioned above, the morphological changes of beaded metallic films on ceramic substrates can be controlled either by surface diffusion of adatoms, or by surface reaction. These processes can be used for the determination of the surface diffusion parameters. The knowledge of the surface diffusion parameters is important in understanding of different surface-related phenomena, such as thin film growth, sintering, surface chemical reactions and others.

The aim of this work was to determine the surface diffusion length, λ_s , and the mass transport diffusion coefficients, D_M , by investigating the morphological changes of Pd films caused by evaporation or Ostwald ripening on Al₂O₃ and MgO substrates. During the evaporation of Pd from the surface we studied the shift of the boundary, formed between the covered and free parts of the substrate, as well. These systems are used in catalyzers. Overviewing the literature I have not found any publications reporting about the determination of diffusion parameters in such systems.

Experimental

In the experiments the $(10\bar{1}\bar{2})$ surface of Al_2O_3 and the (100) surface of MgO were used as substrates. Substrates were cleaned and the surface reconstructed before deposition of Pd films. The Pd films were prepared by evaporation technique. In the case of the very thin (0.5nm) Pd layers we did not heat the sample for beading, but for the continuous layers after deposition the beading heat treatments were carried out.

The evolution of the morphology during heat treatments was examined by Auger Electron Spectroscopy (AES) at the L2MP laboratory of Faculte des Science et techniques de Sⁱ Jérôme (Aix-Marseille III.) and the Scanning Electron Microscopy (SEM) at the Solid State Physics Department of University of Debrecen. Before taking the AES spectrums we checked the morphology of the discontinuous film by SEM and/or by Atomic Force Microscopy (AFM).

In the AES evaporation and Ostwald ripening experiments we studied the Auger intensity changes of the Pd peak during *in-situ* heat treatments. The Pd was evaporated from a Knudsen cell. For heat treatments a Boralectric heating element was used. For an experiment, different deposition-annealing cycles were performed on the same sample; after finishing the measurement the samples were cleaned by a high temperature heat treatment.

In the SEM evaporation experiments the Pd was evaporated from a current heated boat and deposited to the room temperature substrate. A part of the substrate was covered to have a sharp boundary between film and free surface of the sample. The heat treatments were performed in a high vacuum chamber and they were interrupted to take SEM images of the morphology of discontinuous films. The kinetics of the changes in morphology were studied on different samples prepared under the same conditions.

Experimental results and discussion

It was found that the morphological changes of Pd discontinuous films on Al_2O_3 and MgO substrates during heat treatments were caused by evaporation or Ostwald ripening. The dissolution of Pd into the substrate at investigated temperatures could be neglected. The available theoretical models describing the morphological changes due to evaporation (model of Kaganovskii and Beke [8]) and Ostwald ripening (Lifshitz-Slyozov and Chakraverty [9]) were successfully used to interpret our experimental results. So the evolution of the morphology and shift of the boundary during evaporation in diffusion control can be described theoretically by eq. (1.30) and (1.31), respectively.

Taking into account that during Ostwald ripening the density of islands decreases, we gave a formula for the determination of the diffusion coefficient for mass transport from the initial average radius and the changes of the Auger

intensity of discontinuous film. This equation states that the reciprocal fourth power of the Auger intensity depends linearly on the heat treatment time and the surface mass transport diffusion coefficient can be given as in eq. (3.7).

1. Results of the experiments on the Pd/Al₂O₃ system:

- a) The evaporation rate of Pd and its temperature dependence was determined from the AES experiments in the temperature range 1053-1083 K {see eq. (3.2)}.
- b) Ostwald ripening of 0.5 nm thick Pd discontinuous film was investigated by AES in the temperature range 833-923 K. The evaporation of Pd at the investigated temperatures could be neglected. Measuring the changes of the Pd Auger intensity we were able to evaluate the surface mass transport diffusion coefficients and their temperature dependence {see eq. (3.8)}.
- c) Determining the temperature dependence of the evaporation rate (a) and surface mass transport diffusion coefficient (b) of Pd on Al₂O₃, the temperature dependence of the surface diffusion lengths was also deduced { see eq. (3.13)}.
- d) Morphological changes and the boundary shift of a (25 nm) thick Pd discontinuous film during evaporation were investigated by SEM between 1313-1423 K. Using the model of Kaganovskii and Beke, the Arrhenius type temperature dependence of the surface mass transport diffusion coefficient and diffusion length were determined {see eq. (3.10) and (3.9), respectively}.

Conclusions:

- a) both evaporation and Ostwald ripening are controlled by surface diffusion;
- b) kinetic curves can be fitted according to the corresponding theoretical relations (see fig.3.3, fig.3.5, fig.3.8 and fig.3.10);
- c) the activation energies, evaluated from independent experiments, carried out under different conditions, are in good agreement with each other;
- d) we observed remarkable differences in the preexponential factors of surface mass transport diffusion coefficients determined from different experiments (see fig.3.15). This can be attributed either to the different vacuum conditions or to the systematic errors of constants (for example average initial radius and contact angle) necessary to estimate D_M from the kinetics of Ostwald ripening or evaporation;
- e) we have shown that the dynamic coalescence caused by Brownian migration of particles on the surface during Ostwald ripening has no significant effect on the Ostwald ripening;

2. Results of experiments in Pd/MgO system:

Investigating the Ostwald ripening of Pd on a MgO substrate by AES we have determined the surface mass transport diffusion coefficients and its temperature dependence in the temperature range 873-983K {see eq. (3.11)}.

Conclusions

- a) Ostwald ripening is controlled by surface diffusion;
- b) kinetic curves can be fitted very well using the relation we gave for the time dependence of the Auger intensity during Ostwald ripening (fig.3.13);
- c) the dynamic coalescence can be neglected as above.

Results summarised here are published in [16-20].

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki azoknak, akik a dolgozatomban ismertett eredmények megszületéséhez hozzájárultak:

- Dr. Beke Dezső professzor úrnak, a Debreceni Egyetem Szilárdtest Fizika Tanszék vezetőjének a doktori témába való bevezetésért, a munkám irányításáért, az eredmények kiértékelésében és értelmezésében nyújtott segítségéért;
- Dr. Eliette Gontier-Moya professzornőnek, akinél a Marseille-i egyetemen kétszer három hónapot töltöttem, s aki beavatott az Auger-elektron-spektroszkópia minden szépségébe;
- Dr. Szabó István docensnek, az atomerő mikroszkópos képek elkészítésében nyújtott segítségéért, és a témával kapcsolatos elméleti kérdések megbeszéléséért;
- Dr. Erdélyi Gábor docensnek az elméleti kérdések megbeszéléséért és néhány magas hőmérsékletű hőkezelés elvégzéséért;
- Dr. Eveline Gillet professzornőnek az Auger spektrumok kiértékelésénél tett megjegyzéseiért;
- Dr. Beszeda Imre adjunktusnak, aki a témában való jártasságával önbizalmat adott nekem a kísérletekhez;
- Dr. Benedict Ealetnek az AES berendezés megismertetéséért;
- Dr. Cserhádi Csaba adjunktusnak a pásztázó elektronmikroszkópia fortélyainak megismertetésében tett erőfeszítéseierért;
- Dr. Daróczy Lajos adjunktusnak a technikai háttér biztosításának elősegítéséért;
- Dr. Karel Maseknek az Auger mérések kapcsán felmerülő észrevételeierért;
- Gargya Józsefnének a mikroszkóp karbantartásánál nyújtott segítségéért.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm Feleségemnek és Szüleimnek munkám során tanúsított türelmüket és biztatásukat.

Jelölések

D_M	felületi anyagtranszport diffúziós együttható
D_s	intrinsic felületi diffúziós együttható
D_o	preexponenciális faktor
c	a felületen lévő mobilis adatomok relatív koncentrációja
ν	ugrásfrekvencia
λ_u	atomi ugráshossz
ΔS	az adszorpcióval és az atomi ugrásokkal kapcsolatos entrópia
R	univerzális gázállandó
Q_a	diffúziós aktivációs energia
k	Boltzman-állandó
N_s	a szigetek sűrűsége a felületen (darab/m ²)
r	a szigetek sugara
θ	a szigetek illeszkedési szöge
$\varphi(\theta)$	az illeszkedési szögtől függő együttható
μ	kémiai potenciál
p	nyomás
p_o	egy sík felület feletti gőznyomás
A	egy felület területe
V	térfogat
γ	felületi energia
T	abszolút hőmérséklet
S	entrópia
G	Gibbs-féle szabad energia
ω	atomi térfogat
$f(r,t)$	a szigetek méreteloszlásának függvénye
n_r	Gibbs–Thomson effektusból származó adatomkoncentráció egy sziget szélénél
n'	adatomkoncentráció egy sziget szélénél
n_{eq}	egy sík határral egyensúlyban lévő adatomkoncentráció
α_o	koefficiens
ρ	sűrűség
\dot{r}	egy sziget sugárváltozásának deriváltja
R_r	polárkoordináta
\bar{n}	a szigetektől távoli átlagos adatomkoncentráció
β	reakciókinetikai faktor
ℓ	árnyékolási hossz (dimenziótlan)
J	az egységnyi felületen és időben áthaladó atomok száma
r^*	kritikus sugár
s	túltelítettségi együttható
ξ	a szigetek által lefedett terület

α_{eff}	az effektív párolgási együttható
I_{eo}	a párolgási áram
t	az idő
τ	karakterisztikus idő
$H_{eff}(t)$	effektív rétegvastagság
$H_{eff}(0)$	kezdeti effektív rétegvastagság
$Y(t)$	határ-elmozdulás
$Y(0)$	kezdeti határ-elmozdulás
$I(t)$	Auger intenzitás
L	a szigetek átlagos távolsága
\bar{r}	a szigetek átlagos sugara
$n_{\bar{r}}$	adatkoncentráció az átlagos sugarú szigetek körül
n	állandó
a	rácsállandó
C	állandó

Irodalomjegyzék

1. J. Estermann, *Z. phys. Chem.* 106, 403 (1923)
2. A.G. Naumovets, Yu. S. Vedula, *Surf. Sci. Reports* 4 (1985) 365
3. Nabuo Tanaka, Hideaki Kimata, Tokushi Kizuka, *J. Electron Microscopy* 45. (1996) 113
4. M.Z.-Allmang, *Surf. Sci. Reports* 16 (1992)
5. Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, New Series, III/33B1, Diffusion in Non-Metallic Solids (Part1) (ed. D. L. Beke), 1999
6. Yu. S. Kaganovskii, D.L. Beke, S.P. Yurchenko, *Surf. Sci.* **339**, 233 (1995)
7. Yu. S. Kaganovskii, D.L. Beke, S.P. Yurchenko, *Surf. Sci.* **319**, 207 (1994)
8. D. L. Beke, Yu. S. Kaganovskii, *J. of Mat. Sci. and Eng.*, **B32**, 185 (1995)
9. B. K.Chakraverty, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 2401 (1967)
10. Ya. E. Geguzin, J. Kaganovskii in: Diffuzionnije processi na poverhnosti kristalla, Moscwa, Energoatomizdat, 1984
11. Ya. E. Geguzin, Yu. S. Kaganovskii: *Sov. Phys. Usp.* 21, (7) (1978)
12. Beszeda Imre, "Felületi anyagtranszport együtthatók meghatározása Al_2O_3 hordozófelületen lévő vékony szigetes fémrétegek párolgása által okozott morfológiaváltozásának vizsgálatával", Doktori (PhD) értekezés, KLTE, Debrecen, 1998.
13. Ya. E. Geguzin, Yu. S. Kaganovskii, V.V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Sol.* 30, (1969) 1173
14. N.C. Bartelt, W. Theis, R.M. Tromp: *Phys. Rev. B* 54, 16 (1996)
15. C.R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 231
16. Á. Imre, E. Gontier-Moya, D.L. Beke, B. Ealet, *Appl. Phys. A* 67, 469 (1998)
17. Á. Imre, E. Gontier-Moya, D.L. Beke, I.A. Szabó, G. Erdélyi, *Surf. Sci.* 441, 133 (1999)

18. Á. Imre, D.L. Beke, E. Gontier-Moya, I.A. Szabó, E. Gillet, *Appl. Phys.* Nyomdában
19. Á. Imre, D.L. Beke, *Appl. Phys.* Nyomdában
20. D.L. Beke, I. Beszeda, E. Gontier-Moya, Á. Imre, Yu. Kaganovskii, L.N. Paritskaya: *International Journal of Non-Equilibrium Processing*. Nyomdában
21. Catalytically-active oxides studied by low-energy ion scattering/Thesis J.J.-Paul –Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven
22. L.-M. Peng, J.T. Czernuszka, *Surf. Sci.* 243 (1991) 210
23. M.E. Keeffe, C.C. Umbach, J.M. Blakely: *J. Phys. Chem. Sol.* 55, 10 (1994)
24. M. Gautier, J.P. Duraud, L.P. Van, M.J. Guittet, *Surf. Sci.* 250 (1991)
25. J.-W. Park, A.J. Pedraza, *J. Vac. Sci. Tech. A* 14(2), 286 (1996)
26. A. Hoffman, P.J.K. Paterson. *Appl. Surf. Sci.* 93, 301 (1996)
27. M. Gautier, J.P. Durand: *J. Phys III France* 4 (1994) 1779
28. C. Noguera, G. Bordier, *J. Phys. III France* 4 (1994)
29. A.E.B. Presland, G.L. Price, D.L. Trimm: *Surf. Sci.*, 29, (1972) 424
30. S. Giorgio, H. Graoui, C. Chapon, C.R. Henry: *Cryst. Res. Technol.*, 33, 7-8, (1998) 1061
31. J.-G. Li: *Script. Met. Et Mat.* 30, 337 (1994)
32. N. Eustathopoulos, B. Drevet: *J. Phys. III France* 4 (1994) 1865
33. I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35; *Sov. Phys. JETP* 35 (1959) 331
34. M. Iwamatsu, Y. Okabe: *J. of Appl. Phys.* 86, 10 (1999) 5541
35. V.P. Zhdanov, B. Kasemo: *Surf. Sci* 437, 307 (1999)
36. J.G. McLean, B. Krishnamachari, D.R. Peale, E. Chason, J.P. Sethna, B.H. Cooper: *Phys. Rev. B* 55, 3 (1997) 1811

37. Á. Imre, D.L. Beke, G. Erdélyi, Á.Péter: *Functional Materials* 6. No 3 (1999)
38. J.B. Hannon, C. Klünker, M. Geisen, H. Ibach: *Phys. Rev. Lett.* 79, 13 (1997) 31
39. J. Kumar, R. Palanisamy: *Appl. Surf. Sci.* 29 (1987) 256
40. V.S. Stubican, G. Huzinec, D. Damjanovic: *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 181
41. M. Ricci: Contribution a l'étude de la croissance et de la morphologie de particules de palladium et de nickel sur un support ceramique. These. AIX-MARSEILLE III. Fac. Des Sci. Et Tech. De S^t-Jerome, 30 septembre 1991.
42. M. Ricci, M. Gillet: *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters* 19. (1991) 315
43. R. Henry, C. Chapon, C. Duriez, S. Giorgio: *Surf. Sci.* 253 (1991) 177
44. A. Renou, A. Rudra: *Surf. Sci.* 156 (1985) 69
45. A. Renou, J. M. Penisson: *Journal of Cryst. Growth* 78 (1986) 357
46. Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics. Proc. of an international simposium held at the Massachusetts Institute of Technology in Cambridge. Jun 13-16. (1983)
47. S. Ogawa, S. Ichikawa: *Surf. Review and Letters*, Vol. 3, No. 1 (1996) 973
48. E. Gillet, C. Legressus, M. Gillet: *Journal de chimie physique*, 84, No2 (1987) 171
49. M. Meunier, C.R. Henry: *Surf. Sci.* 307-309 (1994) 514
50. C. Goyhenex, M. Meunier, C.R. Henry: *Surf. Sci.* 350 (1996) 103
51. E.Gillet, M.H. El Yakhloufi, J.-P. Disalvo, F.B. Abdelouahab: *Surf. Sci.* 419 (1999) 216
52. J.H. Alonso, N.H. March, in: *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press, London, (1989) p.436
53. K.H. Hansen, T. Worren, S. Stempel, E. Lagsgaard. M. Baumer, H.-J. Freud, F. Besenbacher, I. Stensgaard: *Phys. Rev. Lett.* 83, 20 (1999)

54. S.C. Wang, U. Kürpick, G. Ehrlich: *Phys. Rev Let.* 81, 22 (1998) 4923
55. R. Kern, G. Lelay, J.J. Metois, Basic mechanism in the early stage of epitaxy, in: E. Kaldis (Ed.), *Current Topics in Materials Science* vol. 3, North Holland, Amsterdam, 1979, p. 269
56. R. Kern, in: B. Mutaftschiev (Ed.), *Interfacial Aspects of Phase Transformations* NATO, Advanced Study Institute Series vol. 87 Reidel, 1982
57. J. Eggers: *Phys. Rev. Let.*, 80, 12 (1998) 2634
58. Yu.E. Geguzin, M.A. Krivoglaz, in: *Migration of Macroscopic Inclusions in Solids*, Studies in Soviet Science, Consultants Bureau, New York, 1973, p. 146.